



**Escola Politècnica Superior
de Castelldefels**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TREBALL DE FI DE CARRERA

TÍTOL DEL TFC: Producció d'aliatges lleugers mitjançant solidificació ràpida

TITULACIÓ: Enginyeria Tècnica Aeronàutica, especialitat Aeronavegació

AUTOR: Ivan Hidalgo Luque

DIRECTOR: Daniel Crespo Artiaga

DATA: 26 de juny de 2007

Títol: Producció d'aliatges lleugers mitjançant solidificació ràpida

Autor: Ivan Hidalgo Luque

Director: Daniel Crespo Artiaga

Data: 26 de juny de 2007

Resum

Els aliatges amorfs van sorgir al 1960, des de llavors no s'ha parat d'investigar per trobar noves aplicacions i millorar les seves propietats. La innovació en les tècniques ha permès tant la creació de materials funcionals com la producció de materials estructurals amb propietats desconegudes fins al moment.

L'objectiu d'aquest treball és produir aquests aliatges amorfs per mitjà d'un equip de solidificació ràpida de roda freda (*melt-spinner*). El projecte també inclou la posada en marxa d'aquest equipament, ja que calia instal·lar i configurar el forn d'inducció i els circuits de refrigeració i de buit.

Per a la creació d'aquests aliatges amorfs, es van triar els sistemes Mg-Zn-Cu i Mg-Al-Fe, degut a que en anteriors experiments s'havien pogut obtenir algunes estructures amorfes per a composicions similars. Els aliatges amorfs basats en els materials com el Magnesi i l'Alumini presenten bones propietats mecàniques i una densitat baixa.

Al llarg del treball es pot trobar una descripció detallada dels equips necessaris per la producció d'aquest aliatges, així com les anàlisis realitzades a les diferents mostres obtingudes. Les anàlisis de microscòpia electrònica i de difracció de raigs X ens permeten conèixer la seva composició i comprovar si realment és un material cristal·lí o amorf.

També es presenten les conclusions que s'han assolit al llarg de la seva realització, que tot i no ser les esperades, són un pas imprescindible per a continuar investigant el mètode de producció i assolir l'objectiu en un futur no molt llunyà.

Title: Production of light alloys by rapid solidification

Author: Ivan Hidalgo Luque

Director: Daniel Crespo Artiaga

Date: June, 26th 2007

Overview

Amorphous alloys were developed by 1960. Since then, scientists have not stopped researching in order to improve their properties and find new applications. The innovation in techniques has let to the creation of functional materials and also structural materials with unknown properties until now.

The aim of this project is to produce these amorphous alloys by melt-spinning. This technique is based on rapid solidification by means of a copper cold wheel. Also, the project talks about the start-up of this equipment, because it was necessary to install and configure the induction oven and the cooling and vacuum systems before starting the experiments.

These amorphous alloys have a glassy structure. The samples are based on Mg-Zn-Cu and Mg-Al-Fe systems. They are known to produce metallic glasses, because of the results obtained in other experiments with similar compositions. The alloys which are based on Magnesium and Aluminium show good mechanical properties and low density.

This work presents a detailed description of the basic equipment to produce these alloys. It also contains the analysis results of the samples produced by melt-spinning. Electronic microscopy and X-ray diffraction allow us to know the real composition and if the atomic structure is or is not amorphous.

It also presents some conclusions reached during the project. Although the results have not been the expected ones, they are important for improving the production technique and for achieving the objective as soon as possible.

ÍNDEX

INTRODUCCIÓ	1
CAPÍTOL 1. VIDRES METÀL·LICS	2
1.1. Definició.....	2
1.2. Història	4
1.3. Propietats	5
1.3.1. Propietats mecàniques	5
1.3.2. Altres propietats.....	6
CAPÍTOL 2. EQUIPS, PROCEDIMENT I TÈCNIQUES D'ANÀLISI	7
2.1. Equip de solidificació ràpida per roda freda	7
2.1.1. Roda de Coure	7
2.1.2. Forn d'inducció i cambra de buit.....	9
2.1.3. Dipòsits	10
2.1.4. Components auxiliars	11
2.2. Procediment	15
2.2.1. Protocol específic	19
2.3. Tècniques d'anàlisi	20
2.3.1. Difracció de raigs X	20
2.3.2. Microscòpia electrònica d'escombrat	22
CAPÍTOL 3. RESULTATS EXPERIMENTALS.....	24
3.1. Introducció	24
3.1.1. Tractament de dades dels anàlisis EDS	24
3.1.2. Comparació d'espectres de difracció de raigs X	27
3.2. Paràmetres de creació de les mostres.....	27
3.3. Resultats anàlisi EDS	29
3.4. Resultats de la difracció de raigs X.....	33
3.4.1. Sistemes Mg-Zn	33
3.4.2. Sistemes Mg-Al-Fe	37
3.4.3. Sistemes Mg-Cu	38
3.4.4. Sistemes Mg-Zn-Cu.....	40
3.5. Resultats de la difracció de raigs X en el sincrotró.....	42
CAPÍTOL 4. CONCLUSIONS	45
BIBLIOGRAFIA	47

INTRODUCCIÓ

L'objectiu d'aquest treball és produir aliatges lleugers amorfs per mitjà d'un equip de solidificació ràpida de roda freda (*melt-spinner*). Aquest equipament permet fondre per inducció mostres compostes per diferents elements metàl·lics i injectar-les sobre un roda freda de Coure girant a alta velocitat, així s'aconsegueix evitar la fase de cristal·lització i produir vidres metàl·lics.

El treball no només es centra en la producció d'aquests aliatges lleugers, ja que prèviament va ser necessari instal·lar, configurar i posar en marxa el *melt-spinner*. A més a més, calia instal·lar els equips complementaris de refrigeració i de buit. La instal·lació del circuit de refrigeració va ser més complexa del que s'havia esperat, ja que experimentava moltes pèrdues, com per exemple pèrdues internes d'aigua del propi *melt-spinner*. Va ser necessari desmuntar una part d'aquest per substituir els tubs de transport de l'aigua al forn d'inducció. Un altre aspecte és que calia calibrar el funcionament del forn d'inducció, ja que no es disposa d'un piròmetre¹ per controlar la temperatura.

Un cop superada la fase tècnica amb èxit, es va procedir a crear vidres metàl·lics basats en sistemes: Mg-Zn-Cu i Mg-Al-Fe. Es van triar aquests sistemes perquè s'havien donat bons resultats en composicions similars i per tant es creia possible aconseguir la formació de vidres. Els aliatges amorfs basats en Mg i Al presenten propietats mecàniques interessants i una baixa densitat.

El treball està estructurat en quatre parts.

La primera explica què és un vidre i com s'obté. També s'inclou una petita remarca històrica i les principals propietats dels vidres metàl·lics.

En la segona part, s'expliquen les parts principals de l'equip de solidificació ràpida per mitjà de roda freda, el procediment que s'utilitza en un dia normal de treball, així com els procediments d'anàlisi dels resultats obtinguts al *melt-spinner*.

La tercera presenta els resultats de les anàlisis realitzades a cada una de les mostres obtingudes, per tal de veure si s'ha complert l'objectiu de crear vidres metàl·lics.

Finalment, l'última part mostra les conclusions que es poden extreure després de realitzar tot el treball de laboratori.

¹ Aparell de mesura de la temperatura que no requereix el contacte amb el material, ja que es basa en les radiacions que emet el propi material a l'escalfar-se.

CAPÍTOL 1. VIDRES METÀL·LICS

1.1. Definició

Un vidre metàl·lic és un material metàl·lic que presenta una estructura atòmica sense periodicitat a llarg abast.

Per tal de conèixer les propietats d'un vidre metàl·lic cal explicar prèviament en què consisteix un vidre. Un vidre és un líquid que s'ha refredat prou ràpidament com per convertir-se en un sòlid amorf sense haver cristal·litzat.

Totes les substàncies foses poden solidificar formant un vidre si es refreden prou ràpidament, sense donar temps als àtoms a reestructurar-se per adquirir la posició adequada. Aquest és el cas dels vidres metàl·lics.

Un cop obtinguda la mescla fosa, la temperatura es redueix fins arribar a la temperatura de fusió (T_f). En aquest punt, si es deixa passar un temps suficientment gran els àtoms es reordenaran formant un sòlid cristal·lí (**Fig. 1.1**). En canvi, si el líquid es refreda a una major velocitat passarà a ser un líquid sobrefredat. Aquest líquid està format per àtoms que cada vegada estan més comprimits (disminueix el volum específic), per tant, la seva mobilitat també es redueix. Arriba un moment que es continua refredant, però que els àtoms no poden comprimir-se més, ja que degut a la baixa mobilitat dels àtoms el temps per tornar-se a reordenar és més gran que el temps de refredament. Llavors es crea un vidre, a la temperatura de vitrificació (T_g). El vidre és doncs un líquid amb una viscositat de sòlid, de fet els seus àtoms presenten un cert moviment, però és tant lent que és negligible en l'escala de temps corresponent a proves de laboratori o aplicacions tecnològiques d'interès.

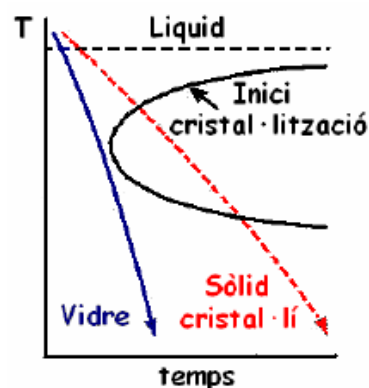
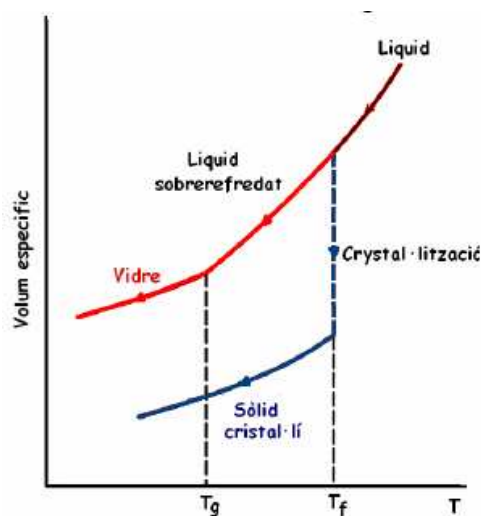


Fig. 1.1 A l'esquerra, diagrama Volum específic – Temperatura on es mostren les transicions vítries i cristal·lina. A la dreta, velocitat de refredament mínima per crear un vidre. Si la velocitat de refredament està a l'esquerra de la línia blava aconseguirem un vidre.

Els vidres metàl·lics convencionals s'obtenen de refredar a velocitats de $10^4 - 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, per tal que no es produeixi la transició cristal·lina. El resultat és un material amorf, que presenta un ordre a curt abast (*Short Range Order*, SRO). És a dir, un àtom veu una mínima ordenació en els àtoms del seu voltant. Però l'ordre a llarg abast (*Long Range Order*, LRO), com s'ha esmentat és nul.

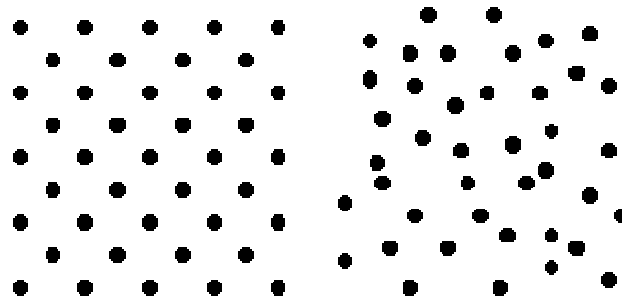


Fig. 1.2 D'esquerra a dreta, estructura atòmica d'un cristall i d'un vidre metàl·lic. El SRO és semblant al de l'estructura cristal·lina, però el LRO és nul.

Actualment existeixen moltes tècniques per aconseguir aquest tipus de materials. Probablement les més conegudes siguin refredar un líquid amb una roda freda (*melt-spinning*) i el forn d'arc (*arc-melting*) (veure [1]). La primera serà la que es farà servir per crear els nostres vidres metàl·lics. Consisteix en fondre uns materials i injectar-los sobre una roda freda que gira a gran velocitat per aconseguir refredar molt ràpidament la mostra.

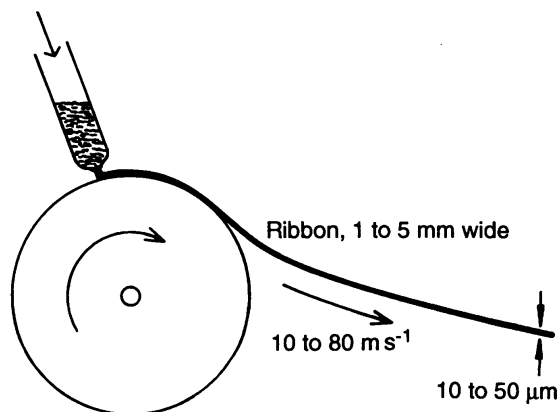


Fig. 1.3 Tècnica del *melt-spinning*. Al injectar la mostra fosa sobre la roda es produeix una cinta.

A la pràctica, cal tenir en compte certes normes empíriques per tal de produir vidres metàl·lics:

- La mescla ha d'estar formada per 3 elements com a mínim.
- És necessària una diferència d'aproximadament el 12% entre els radis atòmics dels elements.
- L'entalpia de mescla dels elements ha de ser negativa, perquè es pugui crear una dissolució homogènia al fondre la mescla.

1.2. Història

Fa unes dècades només es coneixien metalls cristal·lins. Gràcies a l'experiment de Pol Duwez el 1960 es va aconseguir per primer cop un material metàl·lic amorf. Es tractava d'un aliatge $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ (els índexs sota cada element corresponen al percentatge en pes atòmic). Va ser el primer vidre metàl·lic de la història de la ciència de materials.

Al llarg dels anys s'han anat desenvolupant tècniques per aconseguir una velocitat de refredament superior. En un principi, aquestes velocitats eren de l'ordre de $10^5 - 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, encara que han anat sorgint altres tècniques que poden obtenir velocitats de refredament de l'ordre de $10^{14} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (veure [1]). La gran perjudicada de refredar a velocitats de $10^5 - 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ és la geometria, ja que només es poden produir cintes, fils o làmines, que només poden ser utilitzats com a materials funcionals, és a dir, en aplicacions on s'empren les propietats elèctriques, magnètiques o químiques d'aquests materials. Tot i les bones propietats mecàniques d'alguns aliatges amorfs, això obstrueix l'obtenció de materials per a aplicacions estructurals.

A finals de la dècada dels anys setanta David Turnbull va aconseguir explicar correctament la transició vítria d'alguns aliatges. Per tant, avui dia podem entendre millor què és un vidre metàl·lic i com obtenir-ne un.

Fa pocs anys s'ha aconseguit crear vidres metàl·lics amb dimensions de l'ordre de centímetres (*Bulk Metallic Glasses*, BMG). És el punt d'inflexió entre els materials funcionals i estructurals. Aquests últims necessiten velocitats de refredament inferiors als vidres metàl·lics convencionals, normalment inferiors a $10^2 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (veure [2]). Això permet crear, mitjançant motlles, peces majors i amb qualsevol forma.

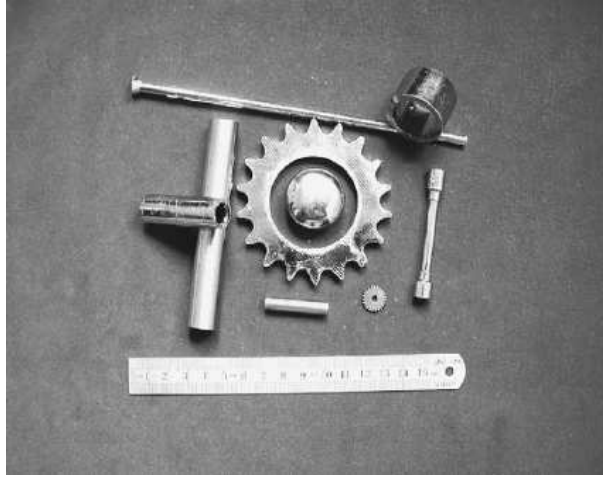


Fig. 1.4 Peces de vidre metàl·lic (BMG) creades al *Institute of Physics of the Chinese Academy of Science*.

1.3. Propietats

La diferència entre les propietats dels vidres metàl·lics i els aliatges metàl·lics cristal·lins recau en que els primers no tenen estructura cristal·lina.

1.3.1. Propietats mecàniques

Les propietats mecàniques més interessants dels vidres metàl·lics són:

- Absència de grans i límits de gra (aplicació en MEMS²).
- Elevada duresa i alt límit elàstic.
- Gran resiliència³ i baix coeficient de pèrdua d'energia elàstica.
- Material viscos per sobre de la temperatura de transició vítria.

En canvi, també presenten altres aspectes negatius:

- En molts casos no disposen de règim de deformació plàstica.
- Poden esdevenir fràgils amb el pas del temps o a en augmentar la temperatura.

La resistència a la fractura pot ser major o menor, segons la composició dels vidres metàl·lics.

² *Micro-Electro-Mechanical Systems*: tecnologia mecànica a escala micromètrica. L'absència de límit de gra permet aconseguir peces de l'orde dels micròmetres sense defectes estructurals.

³ Capacitat d'emmagatzemar energia durant la deformació elàstica, causada pels esforços mecànics o els impactes.

1.3.2. Altres propietats

Els vidres metàl·lics amb Ferro o un altre metall ferromagnètic com a element majoritari destaquen en el camp del magnetisme, ja que presenten un magnetisme tou, és a dir, que són materials fàcilment magnetitzables al sotmetre'ls a camps magnètics. A més a més, si els sotmeten a camps magnètics inversos la desmagnetització serà relativament fàcil d'aconseguir.

Alguns vidres metàl·lics presenten una resistència molt elevada contra la corrosió.

Altres propietats no tant bones són: la conductivitat, que mai serà tant bona com la que presenten els metalls.

Finalment, una de les propietats que pot interessar és la seva homogeneïtat.

CAPÍTOL 2. Equips, procediment i tècniques d'anàlisi

2.1. Equip de solidificació ràpida per roda freda

L'equip de solidificació ràpida per roda freda (*melt-spinner*) és un instrument que permet fondre materials metàl·lics gràcies a la inducció de corrents elèctrics al seu interior. La mostra s'introdueix en un gresol per tal de poder-la situar dintre d'una bobina, per la qual es fa passar un corrent molt elevat que produirà la inducció de corrents a la mostra. Així s'aconsegueix escalfar la mostra i poder fondre-la de tal manera que es fa precipitar cap a una roda de Coure que la refredarà ràpidament. No es deixa temps perquè els àtoms es reordenin i s'aconsegueix un material amorf. Tot aquest procés té lloc en una cambra sotmesa a una atmosfera d'Argó (Ar) a la que prèviament s'ha realitzat varies vegades el buit (purgats).



Fig. 2.1 *Melt-spinner*.

2.1.1. Roda de Coure

És una roda que permet refredar a alta velocitat el material fos, aconseguint unes cintes que tenen una estructura amorfa. La velocitat d'aquesta roda pot ser controlada.



Fig. 2.2 Vista de la cambra. Al centre es pot veure la roda de Coure. També es poden observar la bobina i el gresol amb la mostra a fondre.

La roda és de Coure amb un diàmetre de 20 centímetres. Cada vegada que s'utilitza per tal de crear cintes s'ha de polir, per tal de no contaminar les mostres amb altres materials.

El control de la velocitat d'aquesta roda es fa per mitjà d'un potenciòmetre que disposa d'una escala que no està expressada en unitats conegudes. Segons aquest la velocitat de la roda pot ser entre 0 i 1000. Això no dona informació sobre la velocitat. Per això es va mesurar la velocitat de la roda gràcies a un tacòmetre digital. La informació que s'obtenia en cada mesura era la velocitat de rotació de la roda en revolucions per minut. Per tal de conèixer la velocitat lineal d'aquesta en la superfície es va aplicar aquesta fórmula:

$$\text{Velocitat} = \frac{\text{Mesura} \cdot 2 \cdot \pi \cdot R}{60 \cdot 1000} \quad (2.1)$$

R és el radi de la roda en mil·límetres.

Llavors, amb una sèrie de mesures a diferents unitats del potenciòmetre es va aconseguir una taula per conèixer a quina velocitat lineal corresponen les principals unitats del potenciòmetre i una expressió matemàtica per calcular qualsevol valor que no aparegui en aquesta:

$$\text{Velocitat roda} = \frac{\text{Lectura} - B}{A} \quad (2.2)$$

$A = 14,737 \quad B = 56,548$

Cal dir que el rang d'aplicació d'aquesta fórmula es troba entre 3 i 64 m·s⁻¹.

Taula 2.1 Correspondència entre la lectura del potenciòmetre i la velocitat de la roda.

Velocitat (m·s ⁻¹)	Lectura
2,06	50
2,75	100
5,98	150
9,42	200
12,90	250
16,41	300
19,88	350
23,42	400
26,92	450
30,46	500
33,89	550
37,34	600
40,68	650
44,07	700
47,19	750
50,66	800
53,77	850
57,05	900
60,14	950
63,24	1000

2.1.2. Forn d'inducció i cambra de buit

És la part principal del *melt-spinner*. Està compost per una cambra d'alt buit d'acer i una bobina, constituïda per vàries espiras de tub Coure que permeten induir corrents en la mostra que es vol fondre. També conté la roda per refredar la mostra. El forn d'inducció concedeix certa llibertat per controlar la manera com passa el corrent elèctric. Existeixen 2 modes d'operació:

- Fixant la intensitat: Es selecciona la intensitat i es controla el temps d'aplicació gràcies a un pedal.
- Fixant el temps: El forn aplicarà la intensitat que es marca durant un temps determinat.

Cal evitar els contactes elèctric entre la mostra i la bobina ja que sinó el forn no deixa passar corrent, perquè interpreta que hi ha una fuga de corrent molt elevada que suposaria treballar a una intensitat molt gran per poder fondre-la. A més a més, és capaç de calcular la freqüència de ressonància gràcies al càlcul de la impedància de la bobina i de la mostra. El règim de treball es troba entre 200 kHz i 300 kHz. Si en cap moment durant el pas del corrent la freqüència surt del marge de treball o varia bruscament, es desconnecta automàticament. Normalment, sol passar ja que varia el contingut del gresol a l'injectar la mostra.

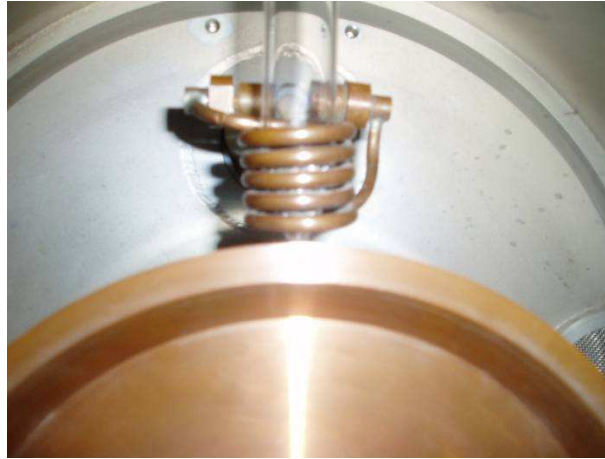


Fig. 2.3 Bobina que induirà corrents a la mostra. El gresol queda allotjat a l'interior d'aquesta.

2.1.3. Dipòsits

Són dos petits recipients que emmagatzemen el gas que s'utilitzarà per fer la injecció⁴. En el nostre cas, serviran per guardar l'Argó. Aquests poden suportar pressions des d'1 bar fins a 10 bar, encara que no es sobrepassarà 1 bar de pressió.

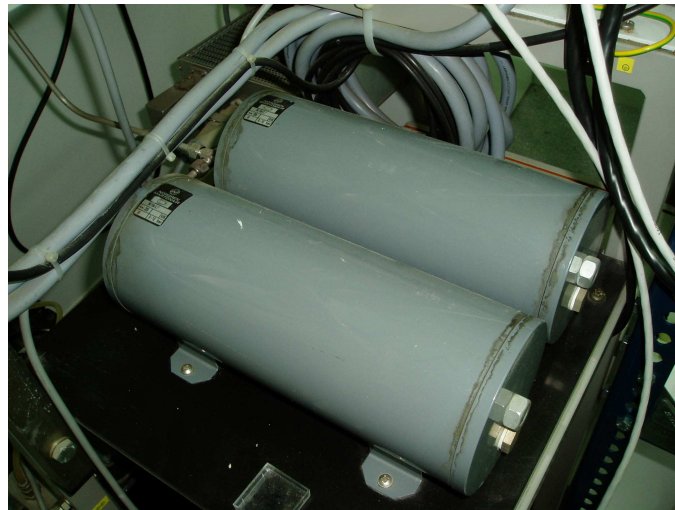


Fig. 2.4 Dipòsits.

⁴ Acció d'augmentar la pressió a l'interior del gresol de tal manera que es buidi el contingut d'aquest quan la mostra s'hagi fos.

2.1.4. Components auxiliars

2.1.4.1. Circuit de refrigeració

Aquest circuit és molt important ja que evita temperatures de treballs excessives en el *melt-spinner* (roda i bobina) i la bomba d'alt buit.

És un circuit basat en una bomba d'aigua que porta aigua destil·lada de forma independent, emmagatzemada en un bidó, a aquests 2 sistemes.

Taula 2.2 Necessitats exigides al circuit de refrigeració.

Aparell	Pressió (bar)	Cabal (l·min ⁻¹)	Temperatura (°C)
<i>Melt-spinner</i>	4 – 6	2,5	18 – 25
Bomba d'alt buit	3 – 7	0,25 – 0,58	10 – 25

El *melt-spinner* presenta unes exigències de refrigeració molt específiques. En canvi, la bomba de buit no limita tant el circuit de refrigeració, ja que ofereix un major rang en els paràmetres.

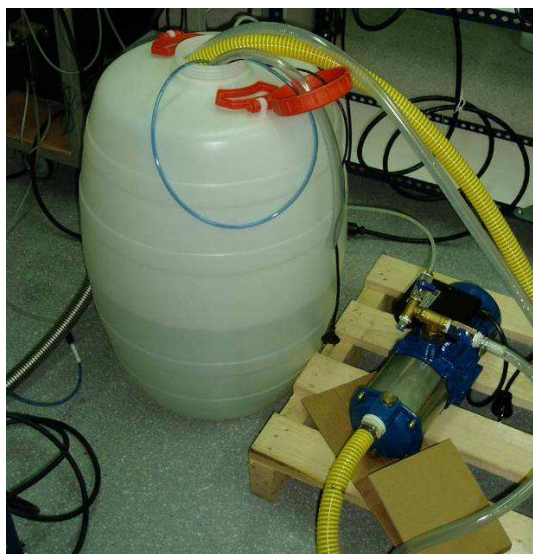


Fig. 2.5 Circuit de refrigeració. Bidó d'aigua destil·lada i bomba d'aigua.

2.1.4.2. Circuit de buit

És un sistema que permet realitzar el buit a la cambra del forn d'inducció per tal d'eliminar impureses abans de sotmetre-la a una atmosfera d'Argó. Està format per una bomba de buit rotatòria i una bomba d'alt buit turbomolecular.

La bomba de buit no necessita refrigeració i pot assolir unes pressions de 10^{-4} mbar. Cal dir que és necessari que en tot moment el nivell d'oli de buit sigui el correcte per funcionar.

La bomba d'alt buit pot assolir pressions encara més baixes, però aquesta no pot funcionar sola, ja que necessita que la bomba de buit estigui encesa i aconseguir una pressió a la cambra de 10^{-10} mbar. És estrictament necessària la seva refrigeració.



Fig. 2.6 Circuit de buit. A l'esquerra, bomba de buit. A la dreta, bomba d'alt buit.

Cal dir que la bomba d'alt buit es controla per mitjà d'un panell de control. Permet posar-la en funcionament, controlar la seva càrrega de treball i posar en marxa l'escalfament de les parets de l'interior de la bomba per aconseguir un millor buit. També s'encarrega d'avisar en cas de mal funcionament.

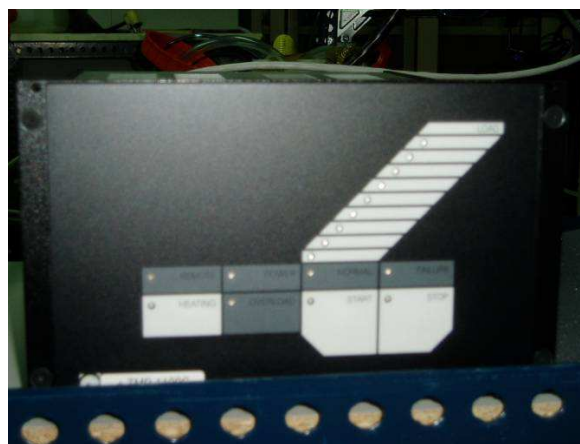


Fig. 2.7 Panell de control de la bomba d'alt buit.

2.1.4.3. Circuit d'Argó

Circuit que omple la cambra del forn d'inducció i els dipòsits d'aquest, que ajudaran a fer la injecció. Està basat en una ampolla d'Argó que es connecta a un conjunt de 4 vàlvules que el condueixen cap a la cambra o els dipòsits i dels dipòsits a la cambra (injecció).



Fig. 2.8 Manòmetres i vàlvula d'agulla.



Fig. 2.9 Vàlvules de control de l'Argó del *melt-spinner*.

Les vàlvules més importants són:

- Vàlvula per omplir la cambra (cantonada inferior esquerra).
- Vàlvula per omplir els dipòsits (cantonada inferior dreta).
- Vàlvula per fer la injecció (cantonada superior dreta).

2.1.4.4. Manòmetres

Tots aquests sistemes estan controlats per una sèrie de manòmetres. Es disposa de quatre manòmetres, tres d'ells estan destinats a conèixer la pressió a la cambra i l'altre controla la pressió dels dipòsits d'Argó.

La cambra està controlada per dos manòmetres digitals (TTR91 i PTR225), per aconseguir una bona lectura a molt baixes pressions i un altre analògic que proporciona millors lectures a altes pressions, ja que els digitals tenen problemes de lectura a alta pressió si hi ha Argó a l'interior de la cambra.

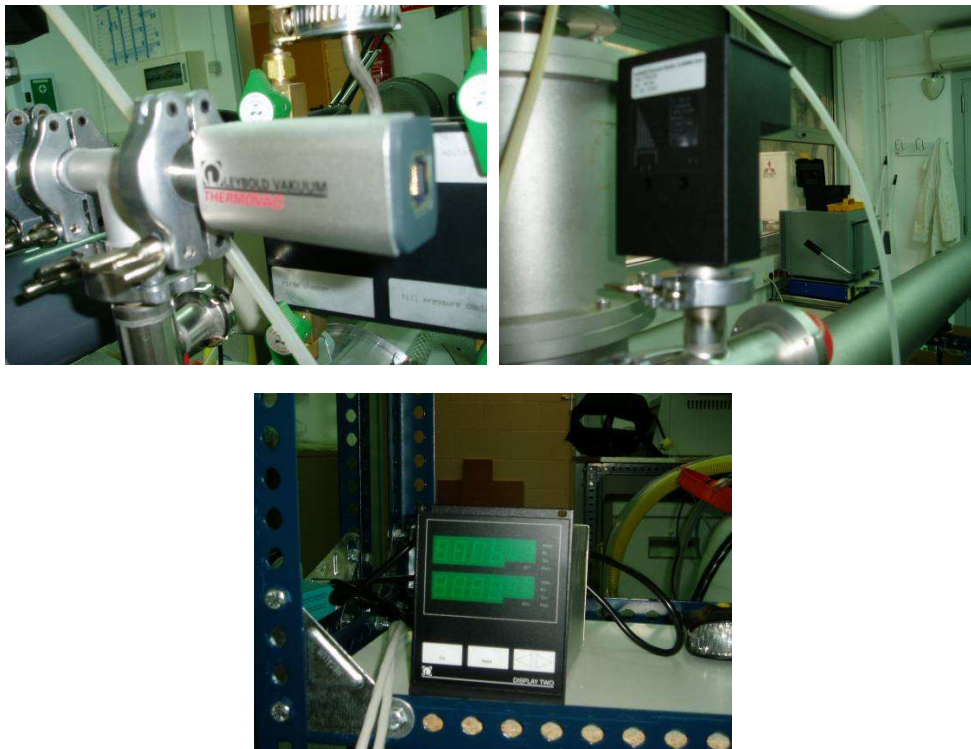


Fig. 2.10 A dalt, manòmetres digitals. A baix, *display* dels dos manòmetres.

Els dipòsits disposen d'un altre manòmetre analògic que permet controlar la pressió d'Argó de l'interior dels dipòsits i així conèixer quina serà la diferència de pressions amb la qual s'injecta Argó a la cambra.



Fig. 2.11 Manòmetres analògics. El manòmetre superior és el de la cambra i l'altre manòmetre llegeix la pressió als dipòsits.

Les característiques dels manòmetres es presenten a les següents taules.

Taula 2.3 Característiques dels manòmetres analògics.

Manòmetre	Rang de mesura (mbar)	Resolució (mbar)
Cambra ⁵	0 – 1000	20
Dipòsits	0 – 1000	20

Taula 2.4 Característiques dels manòmetres digitals⁶.

Manòmetre	Rang de mesura (mbar)	Precisió (mbar)	
TTR91	$5 \cdot 10^{-4} - 1000$	$10^{-3} - 100$	$\pm 15\%$ lectura
		$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$	$\pm 50\%$ lectura
		100 – 1000	$\pm 50\%$ lectura
PTR225	$10^{-9} - 10^{-2}$	$10^{-8} - 10^{-4}$	$\pm 30\%$ lectura

2.2. Procediment

La primera acció a realitzar és saber quins materials i amb quina proporció tindrà la mostra. En el nostre cas s'han provat composicions a l'entorn de composicions eutèctiques⁷, les quals solen facilitar la formació de la fase vítria.

⁵ Presenta un offset de 80 mbar.

⁶ En la taula apareixen xifres referides a les pròpies lectures dels manòmetres. Per exemple, el manòmetre llegeix 2,0 mbar. Llavors, el seu error és el $\pm 15\%$ de 2,0 mbar. Per tant, el valor real pot estar entre 1,7 – 2,3 mbar.

Emprant la massa i volum atòmic, s'aconsegueix saber quin és la quantitat que necessitem de cada un dels components. Llavors, només es tracta de posar-los en petites safates que són útils alhora de pesar les mostres a la balança.

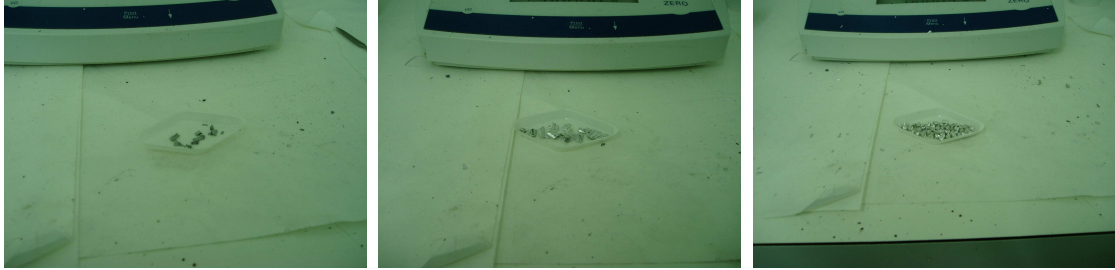


Fig. 2.12 Safates amb els materials que formen una mostra (MGALFE001).
D'esquerra a dreta, Ferro, Alumini i Magnesi.

El següent pas és preparar el gresol. Cal posar una anella de plàstic (tefló) per tal que s'aganti a la subjecció del forn d'inducció. Per unir l'anella al gresol s'empra tefló. Seguidament cal omplir el gresol amb els materials que formen la mostra, cal posar-los de manera que quedin homogeniament repartits.

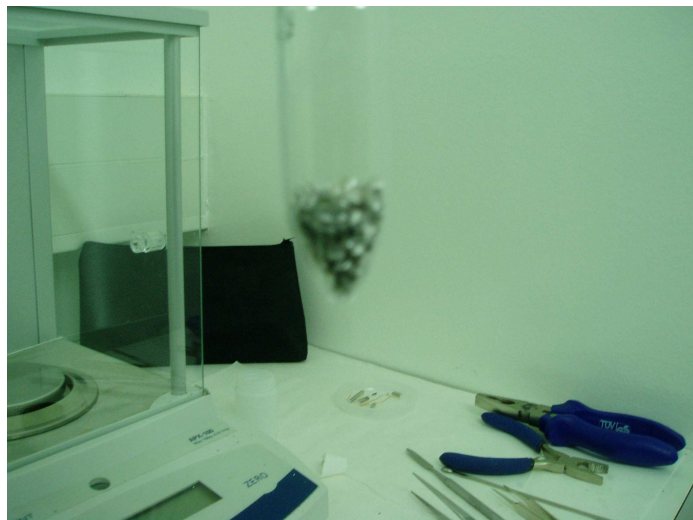


Fig. 2.13 Gresol omplert amb una mostra.

A continuació, s'ha de col·locar el gresol al suport del forn d'inducció. Després es baixa tot el suport fins a posicionar el gresol a una distància determinada de

⁷ Eutèctic: material creat a partir de dos components purs, que té la propietat que la seva fusió o solidificació es dona a una temperatura més baixa que la dels elements purs i sense que canviï la composició entre el líquid i el sòlid.

la roda de Coure. Cal vigilar que el gresol no toqui la bobina, ja que sinó la màquina detectaria pèrdues de corrent i no funcionaria per seguretat. Normalment, la distància entre el gresol i la roda és d'un mil·límetre. En aquest moment, ja es pot tancar la porta després de posar greix de buit a les juntes, si és necessari.

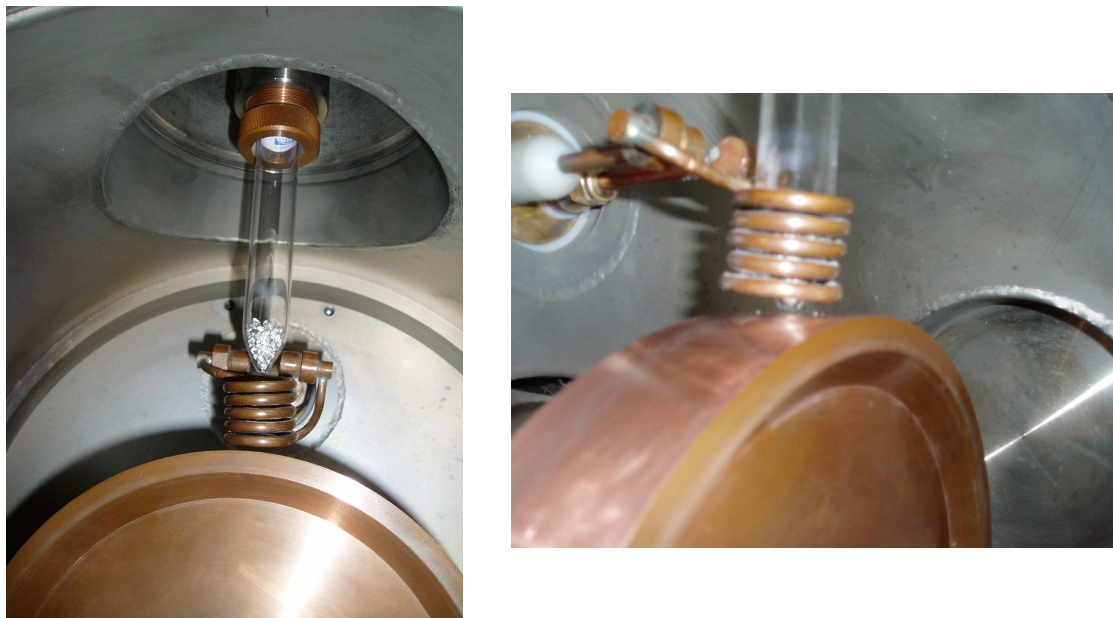


Fig. 2.14 Col·locació del gresol al suport del forn d'inducció. A l'esquerra, gresol abans de col·locar a l'interior de la bobina. A la dreta, gresol a una distància d'1 mil·límetre de la roda.

El següent pas és fer els 3 purgats. En el nostre cas cada purgat consisteix en fer el buit fins a una pressió determinada i després omplir la cambra amb 500 mbar d'Argó. La utilitat dels purgats és aconseguir una atmosfera el màxim de pura possible. Eliminar l'oxigen de la cambra és necessari per evitar l'oxidació dels metalls durant el procés de fusió. Cal repetir aquesta acció 3 vegades, però en l'última no s'omple la cambra amb Argó per fer-ne un altre purgat, sinó per posar l'atmosfera que s'utilitzarà per crear les cintes.

Durant l'última vegada que es realitza el buit, s'aprofita per realitzar altres tasques i així no allargar el procediment molt temps. Aquestes tasques són: omplir els dipòsits amb l'Argó per fer la injecció i posar la roda en marxa. Per omplir els dipòsits simplement cal girar una de les claus de pas i introduir el gas fins a la pressió desitjada, normalment sol ser una pressió entre 600 – 1000 mbar. La segona acció és encendre la roda i posar-la a la velocitat determinada (normalment un valor de 20 o 40 m·s⁻¹). És necessari encendre la refrigeració per no danyar el motor. Alhora refredarà el forn d'inducció que seguidament s'utilitzarà.

Ara ja és tot a punt per crear cintes. Per fondre la mostra cal aplicar un corrent a la bobina, com ja s'ha esmenat anteriorment existeixen 2 mètodes. Cal escollir el que millor s'adapti a la mostra.

En el moment que es veu a través de la finestreta de la cambra que la mostra està suficientment fosa, cal realitzar la injecció (fer sortir el material fos del gresol mitjançant la introducció d'Argó a través del gresol).

Si tot aquest procediment ha anat bé, s'hauran creat cintes que restaran al tub o a la cambra. Cal desconnectar el forn d'inducció, la roda i la refrigeració (no fins que la roda s'hagi aturat). Mentrestant cal obrir la vàlvula de *venting* per fer entrar l'aire a la cambra i que es pugui obrir. Un cop oberta es poden recollir les cintes produïdes, i posteriorment cal netejar la cambra amb acetona, per eliminar la pols que s'hagi creat i polir la roda per evitar impureses en posteriors mostres.

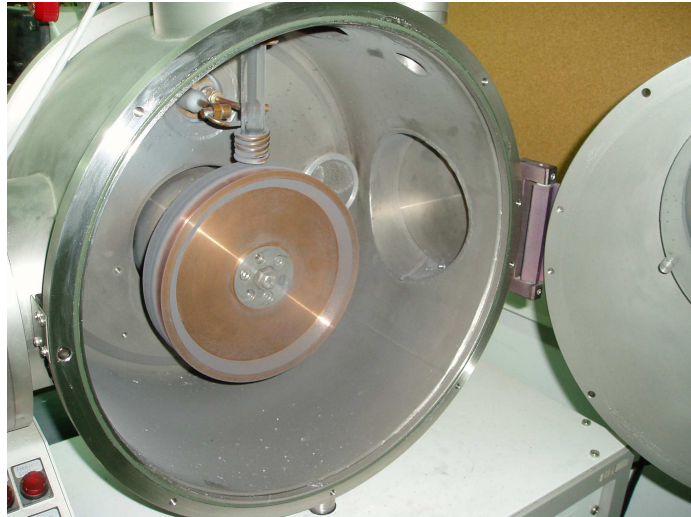


Fig. 2.15 Estat de la cambra just després d'obrir-la.



Fig. 2.16 Exemple de les cintes que s'ha creat.

2.2.1. Protocol específic

Aquest apartat vol enumerar els passos a seguir per crear cintes metàl·liques d'una composició determinada. Cal destacar que aquest protocol s'ha dissenyat a partir de l'experiència acumulada durant la posada en marxa de l'equip i la generació de cintes fetes en el present treball.

1. Comprovar l'estat de la cambra.
 - a) Si la cambra no està a pressió atmosfèrica, realitzar pas 2.
 - b) Si ho està, realitzar pas 3.
2. Obrir la vàlvula de *venting* per omplir la cambra amb aire.
3. Preparar la mostra corresponent.
4. Preparar el gresol (posar peça de plàstic per poder-lo subjectar).
5. Introduir la mostra dintre del gresol.
6. Col·locar el gresol al suport de la cambra.
7. Ajustar la distància gresol-roda.
8. Tancar les portes del tub i de la cambra.
9. Realitzar purgat 1.
 - a) Fer el buit fins a la pressió determinada.
 - b) Omplir la cambra amb 500 mbar d'Argó.
10. Realitzar purgat 2.
 - a) Fer el buit fins a la pressió determinada.
 - b) Omplir la cambra amb 500 mbar d'Argó (aprofitar Argó restant als dipòsits si existeix).
11. Realitzar purgat 3.
 - a) Fer el buit fins a la pressió determinada. A l'assolir els 5 mbar, realitzar pas 12 (encara es segueix fent el buit).
12. Posar en marxa la roda.
 - a) Connectar la refrigeració.
 - b) Comprovar el mode de la roda. **NO** ha d'estar posat el Mode Polir.
 - c) Connectar la roda i posar-la a la velocitat desitjada (pujada esglaonada de la velocitat).

13. Omplir els dipòsits amb Argó.
14. Omplir la cambra amb la pressió desitjada d'Argó.
15. Connectar el forn d'inducció i fondre la mostra per mitjà d'un d'aquests dos procediments:
 - a) Fixar la intensitat.
 - b) Fixar el temps i la intensitat.
16. Injectar l'aliatge fos.
17. Obrir la vàlvula de *venting*.
18. Obrir les portes de la cambra i del tub.
19. Recollir les cintes (poden haver quedat pel tub o a la cambra de la roda).
20. Mesurar el diàmetre d'algunes cintes i guardar-les a una bossa per un posterior anàlisi.
21. Netejar la pols de la cambra.
22. Polir la roda.
 - a) Passar paper de vidre de 400 per treure restes de mostra enganxades a la roda.
 - b) Passar el paper de vidre de 800 per donar l'acabat final.
 - c) Netejar la roda amb acetona.
23. Tancar la cambra per posteriors usos.

2.3. Tècniques d'anàlisi

Les tècniques que s'han utilitzat per analitzar les mostres que s'han creat al *melt-spinner* són: difracció de raigs X (*X-Ray Diffraction*, XRD) i microscòpia electrònica d'escombrat (*Scanning Electron Microscopy*, SEM).

2.3.1. Difracció de raigs X

La difracció de raigs X és útil per tal d'obtenir informació sobre l'estructura cristal·lina d'un material.

El seu principi de funcionament és molt simple. Una font de raigs X envia els raigs X cap a la mostra que es vol analitzar. Llavors, com la longitud d'ona d'aquests és semblant a l'espai entre els àtoms, es produeix la difracció de la radiació incident. La interferència constructiva dona pics d'intensitat en angles determinats associats a distàncies entre plans cristal·lins.

La difracció té lloc segons la llei de Bragg:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \quad (2.3)$$

L'angle θ és la meitat de l'angle del feix difractat i el feix de raigs X incident, λ és la longitud d'ona dels raigs X i d_{hkl} és la distància entre plans cristal·lins que provoquen que el feix difractat surti reforçat.

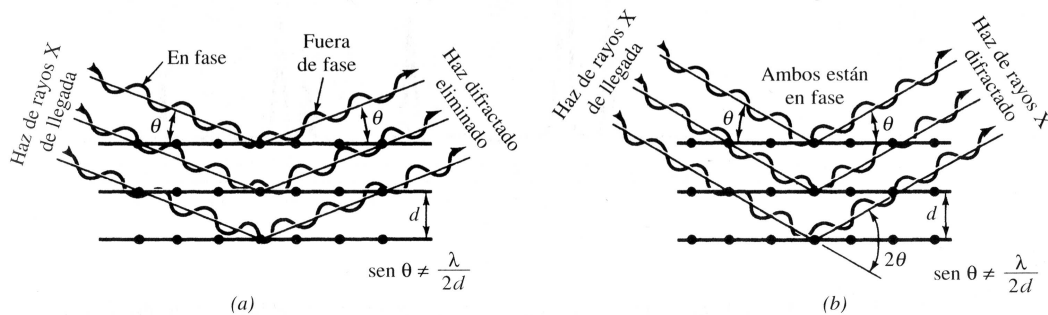


Fig. 2.17 (a) Els raigs X s'anul·len, ja que surten amb fases inverses. (b) Els raigs X surten potenciat al satisfer la llei de Bragg.

La radiació produïda per la difracció es pot detectar amb un difractòmetre automàtic, és a dir, un detector de raigs X que registra els angles en els quals s'ha difractat el feix de raigs X incident.

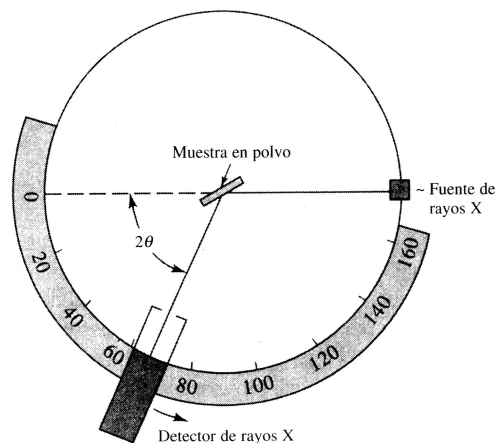


Fig. 2.18 Diagrama del difractòmetre de raigs x.

Gràcies a unes bases de dades que contenen els patrons de difracció de diferents substàncies pures, es pot saber quina mena d'estructura presenta. En el cas d'una estructura amorfa no tindrà cap semblança amb aquests patrons, ja que no existiran plans cristal·lins.

2.3.2. Microscòpia electrònica d'escombrat

La microscòpia electrònica d'escombrat (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) s'utilitza per obtenir imatges ampliades de la superfície de les mostres i per conèixer la composició d'aquella mostra.

El seu funcionament és molt simple, bombardeja a la mostra amb un feix d'electrons i es produeixen emissions de nous electrons i raigs X.

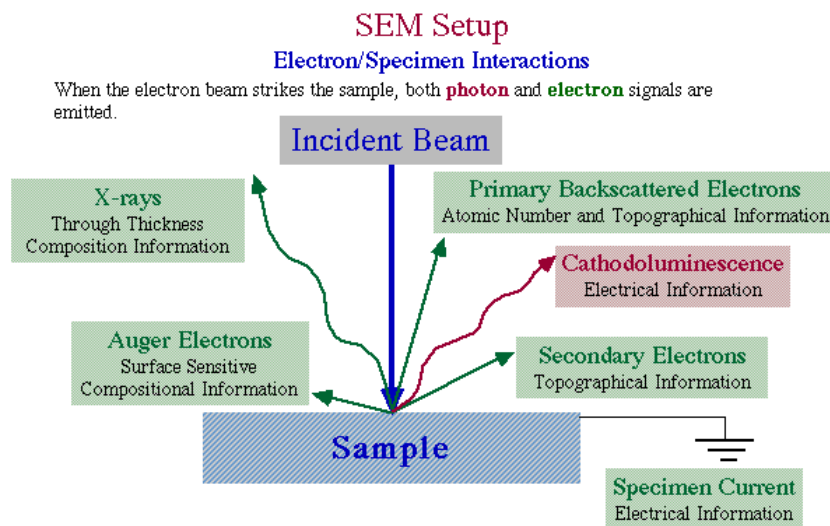


Fig. 2.19 Productes del resultat de la interacció entre el feix d'electrons i la mostra.

Els electrons secundaris sorgeixen d'una col·lisió inelàstica. Electrons dels àtoms de la mostra són arrencats en impactar el feix d'electrons produït pel microscopi. Aquests proporcionen una imatge de gran qualitat. També per produir aquesta imatge s'utilitzen els electrons retrodispersats (*backscattered electrons*), els quals han col·lisionat elàsticament amb els nuclis dels àtoms. A més a més aquests últims s'utilitzen per saber la composició de la mostra.

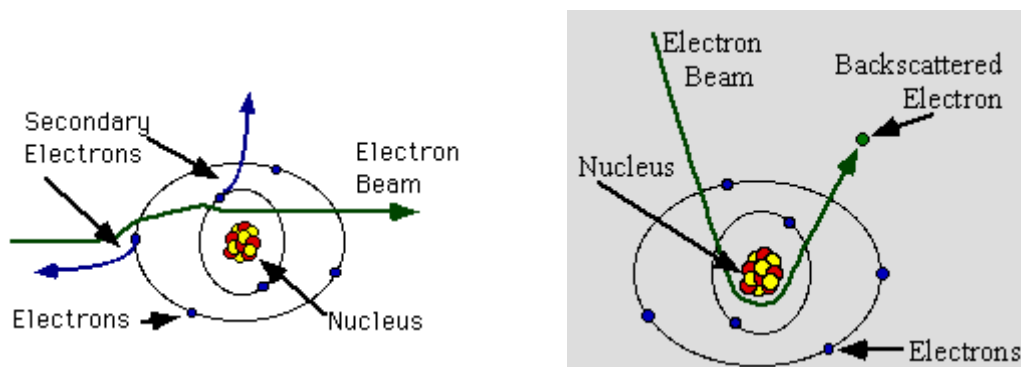


Fig. 2.20 A l'esquerra, producció d'electrons secundaris. A la dreta, producció d'un electró retrodispersat.

Els components de la mostra es poden conèixer analitzant els raigs X produïts a l'excitar els àtoms de la mostra amb el feix d'electrons. A l'arrencar electrons dels àtoms, les vacants són cobertes per electrons de capes superiors i això produeix una emissió de raigs X. Aquesta tècnica s'anomena *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS).

CAPÍTOL 3. RESULTATS EXPERIMENTALS

Aquest capítol té l'objectiu de presentar els resultats experimentals de les mostres creades al laboratori. Està dividit en 4 parts. La primera explica el tractament de dades dels anàlisis EDS i la comparació entre espectres de difracció de raigs X d'un material cristal·lí i un altre amorf. A la segona es presenten els paràmetres de creació de les diferents mostres. En la següent es mostren els resultats EDS i en l'última part es comenten els espectres de difracció de raigs X de les mostres.

3.1. Introducció

3.1.1. Tractament de dades dels anàlisis EDS

Les dades dels resultats dels anàlisis EDS es presenten amb el mateix format que a la **taula 3.1**. Es pot observar una mostra analitzada en 3 punts per cada una de les cares, la que impacta contra la roda i la que no.

Taula 3.1 Resultats de l'anàlisi EDS. La taula mostra el percentatge en pes de cada element que existeix en cada punt analitzat.

Mostra ID	C	O	Mg	Si	Cu	Zn	Total ⁸
MgZn003 roda p1	5,54	1,05	35,52	0,37	0	64,17	106,64
MgZn003 roda p2	7,84	1,03	33,28	0,52	0	62,71	105,38
MgZn003 roda p3	7,16	1,22	36,55	0,40	0	63,35	108,69
MgZn003 aire p1	6,59	1,09	37,29	0,42	0	63,58	108,97
MgZn003 aire p2	7,37	1,59	36,21	0,38	0	63,19	108,75
MgZn003 aire p3	5,97	0,90	35,49	0,35	0	63,29	105,99

Hi ha 3 elements que no pertanyen a la mostra: C, O i Si. La seva presència es deu a que també es detecten els components del suport de la mostra dins del microscopi electrònic. Cal eliminar-los tots 3 i normalitzar els altres components, els que realment la componen.

El següent pas és conèixer el percentatge en pes de mostra útil que representen els altres elements, excloent els 3 esmentats anteriorment. Bàsicament, cal restar al total el pes de la suma d'aquests 3, seguidament cal extreure el percentatge que representa respecte el total. Això cal fer-ho per cada un dels punts analitzats. La fórmula a aplicar és:

⁸ El total hauria de ser 100, però el SEM no estava calibrat correctament.

$$\% \text{ Mostra útil} = \frac{\text{Total} - (\% \text{C} + \% \text{O} + \% \text{Si})}{\text{Total}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Si s'aplica aquesta fórmula pels sis punts de la mostra que s'ha agafat com exemple, s'obtenen els resultats de la **taula 3.2**.

Taula 3.2 Resultats d'eliminar els elements no desitjats.

Mostra ID	C	O	Si	% Mostra útil
MgZn003 roda p1	5,54	1,05	0,37	93,47337
MgZn003 roda p2	7,84	1,03	0,52	91,08939
MgZn003 roda p3	7,16	1,22	0,4	91,92198
MgZn003 aire p1	6,59	1,09	0,42	92,56676
MgZn003 aire p2	7,37	1,59	0,38	91,41149
MgZn003 aire p3	5,97	0,9	0,35	93,18804

Llavors, cal normalitzar la resta de components. Simplement s'ha de dividir el percentatge en pes que representa cada element entre el percentatge de mostra útil. Els resultats es poden observar a la **taula 3.3**.

Taula 3.3 Normalització de la resta de components.

Mostra ID	Mg	Cu	Zn	Total
MgZn003 roda p1	38,00013	0	68,65057	106,6507
MgZn003 roda p2	36,53554	0	68,84446	105,38
MgZn003 roda p3	39,76198	0	68,91714	108,6791
MgZn003 aire p1	40,28444	0	68,68556	108,97
MgZn003 aire p2	39,61209	0	69,12697	108,7391
MgZn003 aire p3	38,08429	0	67,91644	106,0007

En aquest punt es pot comprovar la validesa del tractament de dades si la suma dels percentatges en pes de tots els components dóna el mateix resultat total que al principi.

Finalment, es vol obtenir el tant per cent de cada component però en percentatge atòmic. És necessari tenir en compte la massa atòmica de cada element. Cal dividir el percentatge en pes per la massa atòmica, dividit tot això per la suma dels percentatges atòmics de tots els elements. Simplement, cal aplicar la següent expressió:

$$\% \text{ atòmic} = \frac{\frac{\% \text{ pes element}_i}{\text{massa atòmica element}_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{\% \text{ pes element}}{\text{massa atòmica element}}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Aquesta fórmula cal aplicar-la a cada element de la mostra. Cal recordar la massa atòmica dels elements: 24,305 g·mol⁻¹, 63,546 g·mol⁻¹ i 65,409 g·mol⁻¹ per Magnesi, Coure i Zinc, respectivament. La **taula 3.4** mostra els resultats de cada punt en percentatge atòmic.

Taula 3.4 Resultat anàlisi EDS. La taula mostra el percentatge atòmic de cada element.

Mostra ID	Mg	Cu	Zn	Total
MgZn003 roda p1	59,83363	0	40,16637	100
MgZn003 roda p2	58,8172	0	41,1828	100
MgZn003 roda p3	60,82552	0	39,17448	100
MgZn003 aire p1	61,21608	0	38,78392	100
MgZn003 aire p2	60,66297	0	39,33703	100
MgZn003 aire p3	60,14478	0	39,85522	100

L'última part d'aquest tractament de dades és calcular el promig de tots 6 punts i extreure l'error relatiu respecte la composició teòrica que s'havia aconseguit. L'error relatiu mostrarà la pèrdua o guany de composició real respecte la teòrica. Es pot calcular, per cada element, gràcies a:

$$\varepsilon = \frac{\text{Promig element} - \% \text{ composició teòrica}}{\% \text{ composició teòrica}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

La **taula 3.5** mostra la composició teòrica, el promig de percentatge atòmic dels 6 punts analitzats i l'error relatiu de cada un dels components.

Taula 3.5 Resultats finals de l'anàlisi EDS (% atòmic).

MOSTRA ID	MGZN003	
	Mg	Zn
Composició teòrica:	60,05%	39,95%
Punt	Mg	Zn
Aire 1	61,21608	38,78392
Aire 2	60,66297	39,33703
Aire 3	60,14478	39,85522
Roda 1	59,83363	40,16637
Roda 2	58,8172	41,1828
Roda 3	60,82552	39,17448
Promig	60,25003	39,74997
Error relatiu	0,33%	-0,50%

3.1.2. Comparació d'espectres de difracció de raigs X

L'objectiu és poder distingir entre un espectre de difracció de raigs X d'una mostra cristal·lina i un pertanyent a una mostra que sigui amorfa. A la **Fig. 3.1** es poden observar aquest dos tipus d'espectres.

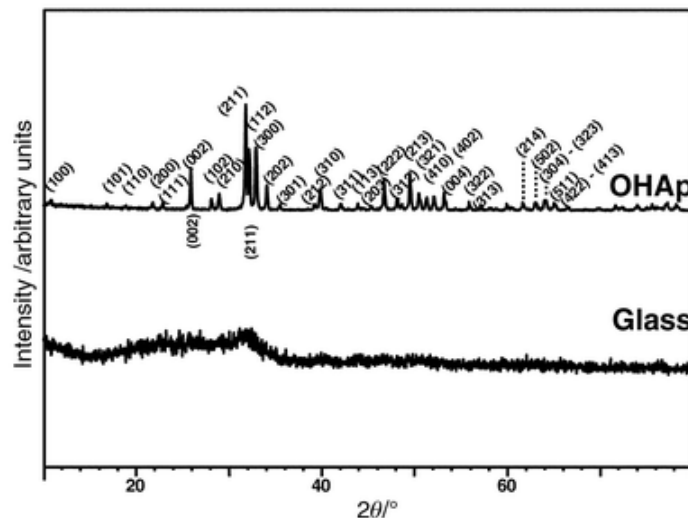


Fig. 3.1 A dalt, espectre d'una mostra cristal·lina. A baix, espectre d'un vidre, és a dir, una mostra amorfa.

Aquest diagrama permet mostrar la relació entre la intensitat dels raigs X rebuda i l'angle de difracció d'aquests. Una mostra cristal·lina presenta plans cristal·lins que tenen diferents distàncies interplanars i orientacions, per això l'espectre cristal·lí es caracteritza per pics d'intensitat a uns angles determinats. En canvi, una mostra amorfa no disposa d'aquests plans i per tant en el seu espectre no apareixen aquests pics tan diferenciats, ja que les radiacions dels àtoms s'anul·len entre elles mateixes al no tenir cap mena d'ordre.

Les unitats de la intensitat solen ser *counts*. És una unitat que compta el nombre d'emissions rebudes pel detector en aquell angle determinat durant un temps determinat (uns quants segons).

3.2. Paràmetres de creació de les mostres

L'objectiu d'aquest subapartat és presentar les condicions sota les quals s'han creat les diferents mostres, per tal d'explicar les possibles diferències entre els resultats dels anàlisis.

En una primera taula (**taula 3.6**) es presenten els paràmetres principals de configuració: la roda, la pressió de la cambra i la pressió d'injecció.

Taula 3.6 Paràmetres de la roda i pressions de la cambra i d'injecció.

Mostra ID	Paràmetres de la roda		Pressió de la cambra (mbar)	Pressió d'injecció (mbar)
	Velocitat lineal (m·s ⁻¹)	Distància gresol-roda (mm)		
MGZN001	40	1	400	800
MGZN002	40	1	400	600
MGZN003	20	1	400	800
MGZN004	20	1	400	800
MGALFE001	20	1	400	800
MGALFE002	20	1	400	1000
MGCU001	20	1	400	1000
MGCU002	20	1	400	1000
MGCU003	40	1	400	800
MGCU004	40	1	400	800
MGZNCU001	20	0,5	400	1000
MGZNCU002	5	0,5	400	800

La segona taula (**taula 3.7**) mostra els paràmetres d'utilització del forn d'inducció i el gruix de les cintes produïdes.

Taula 3.7 Paràmetres del forn d'inducció i el gruix⁹ de les cintes.

Mostra ID	Paràmetres del forn		Gruix (µm)
	Temps (s)	Intensitat (A)	
MGZN001	Manual	Proves	40
MGZN002	Manual	5	60
MGZN003	Manual	4	80
MGZN004	Manual	5	Estretes: 80 Amples: 120
MGALFE001	Manual	5	Estretes: 120 Amples: 80
MGALFE002	Manual	5	Estretes: 50 Mitjanes: 80 Amples: 220
MGCU001	Manual	5	Estretes: 50 Amples: 100
MGCU002	Manual	5	60
MGCU003	Manual	5	80
MGCU004	Manual	3 i 4	20
MGZNCU001	Manual	5	80
MGZNCU002	Manual	5	300

⁹ Aquest paràmetre pot no ser igual en totes les cintes recollides, ja que hi ha mostres que les cintes tenen 2 o 3 tipus d'amplada. Cada amplada sol estar caracteritzada per un gruix diferent. Els trossos de cintes es classifiquen en estretes, mitjanes i amples.

Es pot observar que en la majoria de casos el temps no ha estat controlat, per això apareix *Manual*. A més a més, les mostres s'han fos 3 o 4 vegades abans de la injecció per estar segur de que s'ha creat una dissolució homogènia amb tot el material del gresol.

Finalment la **taula 3.8** mostra els comentaris sobre la producció de les cintes.

Taula 3.8 Comentaris de la producció de les cintes.

Mostra ID	Comentaris
MGZN001	La concentració no és exactament la teòrica, ja que s'havia fos en un intent previ.
MGZN002	La mostra ha bullit abans d'injectar-la.
MGZN003	-
MGZN004	El gresol s'ha reutilitzat de la mostra MGZN003
MGALFE001	-
MGALFE002	S'ha fos 2 cops i després s'ha fet la injecció. Els trossos de Ferro no s'han fos ja que restaven al gresol.
MGCU001	Gotes de la mostra fosa han precipitat abans de fer la injecció. S'ha tornat a fondre la mostra fixant el temps, ja que del primer mode no es podia.
MGCU002	La injecció s'ha fet de manera progressiva.
MGCU003	S'ha reutilitzat un gresol de 16 mm de diàmetre. Això ha premés fondre més vegades la mostra (7 cops).
MGCU004	S'ha utilitzat un gresol de 16 mm de diàmetre. Això ha premés fondre la mostra de forma més lenta (3A – 4A) i abans d'injectar s'ha tornat a fondre un altre cop a 5A.
MGZNCU001	S'ha tornat a utilitzar la injecció de cop.
MGZNCU002	La roda estava en <i>mode polir</i> , el que reduïa la velocitat per la qual s'havia configurat. El gresol s'ha reutilitzat de la mostra MGCU001

3.3. Resultats anàlisi EDS

Aquest punt vol presentar els resultats, ja tractats, dels anàlisis realitzats a cada una de les mostres obtingudes al laboratori. Es mostraran amb un seguit de taules i comentaris.

Taula 3.9 Mostra ID: MGZN001

	Mg	Zn
Composició teòrica:	69,98%	30,02%

	Mg	Zn
Promig (%)	65,87952	34,12048
Error relatiu	-5,86%	13,66%

Taula 3.10 Mostra ID: MGZN002

	Mg	Zn
Composició teòrica:	69,98%	30,02%
Promig (%)	72,04732	27,95268
Error relatiu	2,95%	-6,89%

Taula 3.11 Mostra ID: MGZN003

	Mg	Zn
Composició teòrica:	60,05%	39,95%
Promig (%)	60,25003	39,74997
Error relatiu	0,33%	-0,50%

Taula 3.12 Mostra MGZN004

	Mg	Zn
Composició teòrica:	79,96%	20,04%
Promig (%)	79,03906	20,96094
Error relatiu	-1,15%	4,60%

Les mostres binàries de Magnesi i Zinc tenen composicions molt similars a les teòriques. Existeixen dues mostres que presenten uns errors relatius majors a causa de problemes durant el procés.

La primera de les mostres d'aquesta sèrie (MGZN001) presenta uns errors relatius majors que la resta perquè van sorgir problemes amb el forn d'inducció. El segon intent va ser satisfactori però segurament es va perdre una part de la mostra en la injecció frustrada. La mostra MGZN002 presenta errors relatius inferiors a la primera que s'ha comentat, però cal destacar que va bullir i se'n va perdre una part, que va quedar adherida a les parets del gresol.

Taula 3.13 Mostra ID: MGALFE001

	Mg	Al	Fe
Composició teòrica:	65,51%	29,43%	5,06%
Promig (%)	69,8995	30,03796	0,061112
Error relatiu	6,70%	2,07%	-98,79%

La mostra MGALFE001 va presentar contaminació per Tuli (Tm) en algun punt de la mostra. Aquest no s'ha tingut en compte a l'hora d'analitzar la composició real de la mostra. Cal destacar que l'error relatiu del Ferro és quasi del 100 %, ja que la major part d'aquest material no va fondre i els trossos restaven a l'interior del gresol. El Magnesi segurament es va quedar adherit a la part interior del gresol, d'aquí la diferència d'aproximadament un 5% entre la composició teòrica i la real.

La mostra MGALFE001 es va analitzar per segona vegada, per tal d'aconseguir un major número de punts. Aquest cop en un dels punts va presentar contaminació per Europi (Eu), i no es va tenir en compte per realitzar el promig.

En les mostres que resten el número de punts analitzats és menor ja que el temps de laboratori era limitat i es volia analitzar el major nombre de mostres possible.

Taula 3.14 Mostra ID: MGALFE002

	Mg	Al	Fe
Composició teòrica:	65,55%	29,45%	5,00%
Promig (%)	70,87835	29,08438	0,034763
Error relatiu	8,13%	-1,24%	-99,30%

La mostra MGALFE002 té la mateixa composició teòrica que la mostra anterior, ja que es sabia que la mostra MGALFE001 no es va fondre el Ferro. En aquesta segona prova no es va detectar trossos de Ferro a l'interior del gresol, però al no trobar-se en la cinta, ens indica que el Ferro no presentava la viscositat suficient com per passar pel forat del gresol, es suposa que va quedar adherit a les parets del gresol.

A més a més, en algun punt analitzat es va trobar contaminació per Coure (Cu), segurament a causa de la pols que pogués quedar a la superfície de la roda després de polir-la o a l'interior del tub, on és molt difícil netejar correctament.

Taula 3.15 Mostra ID: MGCU001

	Mg	Cu
Composició teòrica:	85,50%	14,50%
Promig (%)	84,42754	15,56961
Error relatiu	-1,25%	7,38%

Taula 3.16 Mostra ID: MGCU002

	Mg	Cu
Composició teòrica:	57,99%	42,01%
Promig (%)	56,2008	43,79634
Error relatiu	-3,09%	4,25%

Taula 3.17 Mostra ID: MGCU003

	Mg	Cu
Composició teòrica:	85,50%	14,50%
Promig (%)	86,00256	13,99494
Error relatiu	0,59%	-3,48%

Taula 3.18 Mostra ID: MGCU004

	Mg	Cu
Composició teòrica:	58,01%	41,99%
Promig (%)	52,46261	47,52643
Error relatiu	-9,56%	13,19%

La sèrie de mostres binàries de Magnesi i Coure tenen composicions molt properes a les teòriques. Durant la fosa i la injecció de les mostres no es destaca cap mena d'incident que pogués alterar considerablement la composició. L'única mostra que presenta una major variació dels seus components és la MGCU004.

Taula 3.19 Mostra ID: MGZNCU001

	Mg	Zn	Cu
Composició teòrica:	62,99%	27,01%	10,00%

	Mg	Zn	Cu
Promig (%)	64,02715	26,61078	9,362072
Error relatiu	1,65%	-1,48%	-6,38%

La mostra ternària de Magnesi, Zinc i Coure destaca per l'error relatiu del Coure. El menor percentatge de Coure fa que l'error relatiu sigui més gran que en els altres dos elements, encara que l'error absolut sigui similar. Destaca la bona aproximació del Magnesi i el Zinc a la composició teòrica.

Taula 3.20 Mostra ID: MGZNCU002

	Mg	Zn	Cu
Composició teòrica:	55,98%	23,98%	20,04%
Promig (%)	51,23872	23,2601	20,41433
Error relatiu	-8,47%	-3,00%	-1,87%

En aquesta segona mostra ternària s'ha aconseguit reduir l'error relatiu del Coure, ja que s'ha doblat el percentatge d'aquest element. El Zinc presenta una bona aproximació a la composició teòrica i el Magnesi perd un 4% en pes atòmic respecte la composició desitjada.

3.4. Resultats de la difracció de raigs X

Aquest apartat vol mostrar els diagrames de difracció de raigs X obtinguts de les diferents mostres creades al laboratori. Els percentatges que s'utilitzen al llarg d'aquest punt són percentatges atòmics.

3.4.1. Sistemes Mg-Zn

3.4.1.1. Mostra ID: MGZN001

La mostra MGZN001 està formada per un 70% de Magnesi i un 30% de Zinc. El seu espectre de difracció de raigs X es mostra a la següent figura.

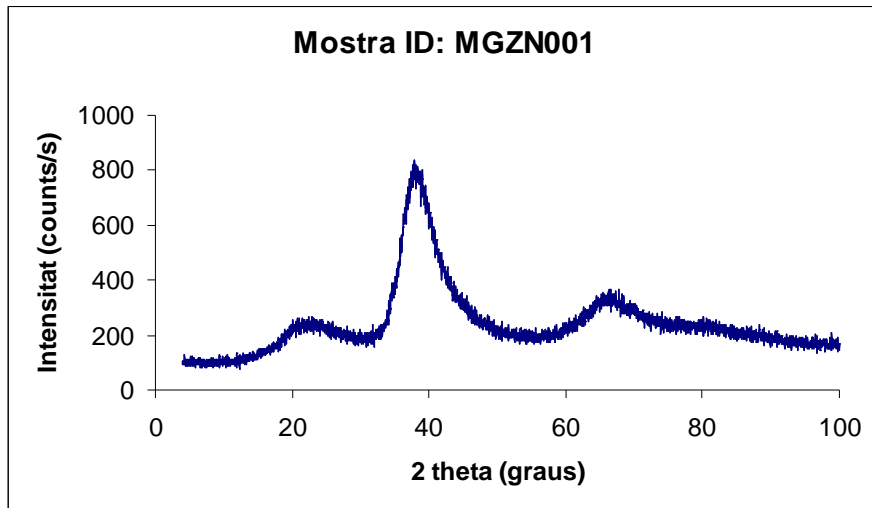


Fig. 3.2 Espectre amorf de la mostra MGZN001.

Es pot observar que no existeix cap pic destacable que suggereixi l'existència de cap pla cristal·lí. Cal tenir en compte la presència d'una banda ampla al voltant dels 40°, però aquesta banda no indica cap pla si no la distància interatòmica mitjana del material amorf, ja que quan hi ha algun pla cristal·lí els pics són més estrets.

3.4.1.2. *Mostra ID: MGZN002*

Aquesta segona mostra té la mateixa composició que la primera però es pot observar que existeix un pic que ens indica que la mostra no és totalment amorfa.

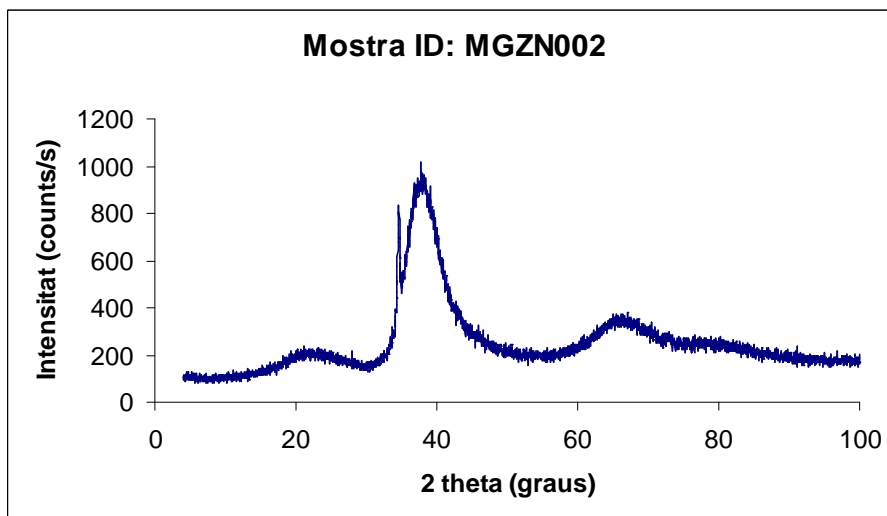


Fig. 3.3 Espectre quasi amorf de la mostra MGZN002. Existeix un pic a 35° que ens indica que hi ha algun pla cristal·lí a la mostra.

Els paràmetres de creació de la mostra MGZN001 i d'aquesta segona són molt semblants, per tant no s'entén com ha pogut aparèixer un pla cristal·lí.

Segons les bases de dades el pic que es situa als 35° correspon al pla (002) del Magnesi. El fet de que no existeixen més pics vol dir que aquest element estaria molt texturat, és a dir, que té una orientació preferent. Aquesta orientació preferent pot ser deguda a un procés de solidificació direccional des de la superfície en contacte amb la roda cap a la superfície en contacte amb l'Argó.

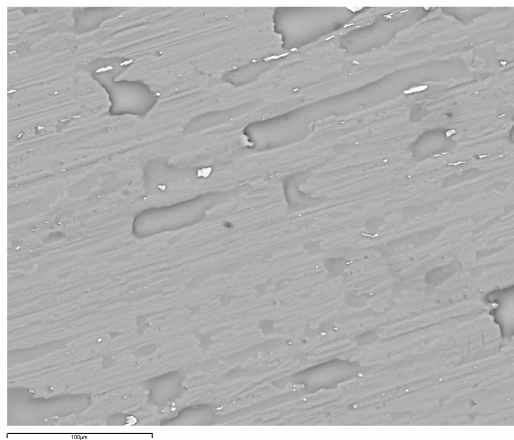


Fig. 3.4 Imatge ampliada gràcies a *backscattering* de la mostra MGZN002. És la cara que va impactar contra la roda. L'escala és de 100 µm.

3.4.1.3. Mostra ID: MGZN003

Aquesta mostra està composta per un 60% de Magnesi i un 40% de Zinc. L'espectre de difracció de raigs X es pot observar a la **Fig. 3.5**.

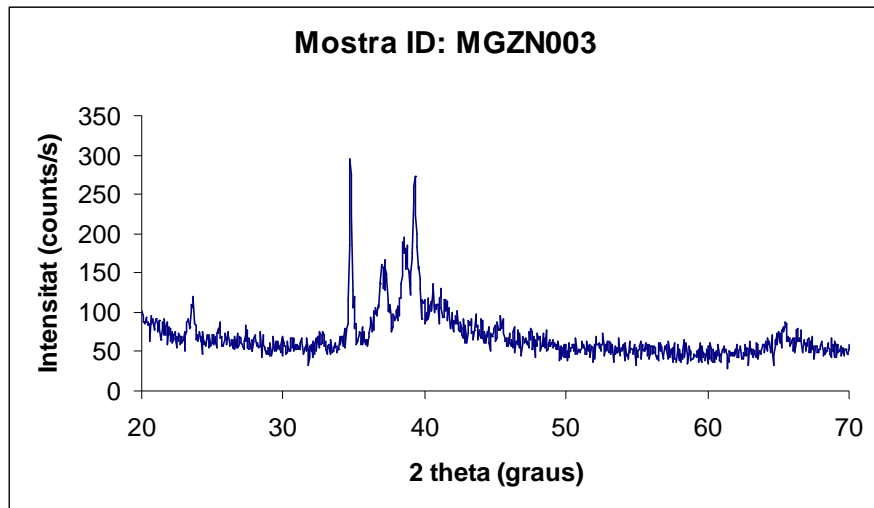


Fig. 3.5 Espectre XRD de la mostra MGZN003.

Es pot observar que la mostra és parcialment cristal·lina, ja que en la primera meitat de l'espectre apareixen pics cristal·lins. En canvi, a partir dels 40° no es pot diferenciar un pic cristal·lí clarament. El pic que s'observa a 35° correspon al Magnesi, el de 39° és el de Zinc i els altres més petits són d'òxid de Zinc.

En aquest cas la velocitat de la roda va ser de 20 m·s⁻¹, inferior a la de les primeres mostres, per això no es va poder evitar la cristal·lització.

3.4.1.4. Mostra ID: MGZN004

Aquesta mostra està formada per un 80% de Magnesi i un 20% de Zinc. El seu espectre de difracció de raigs X es pot veure a la següent figura.

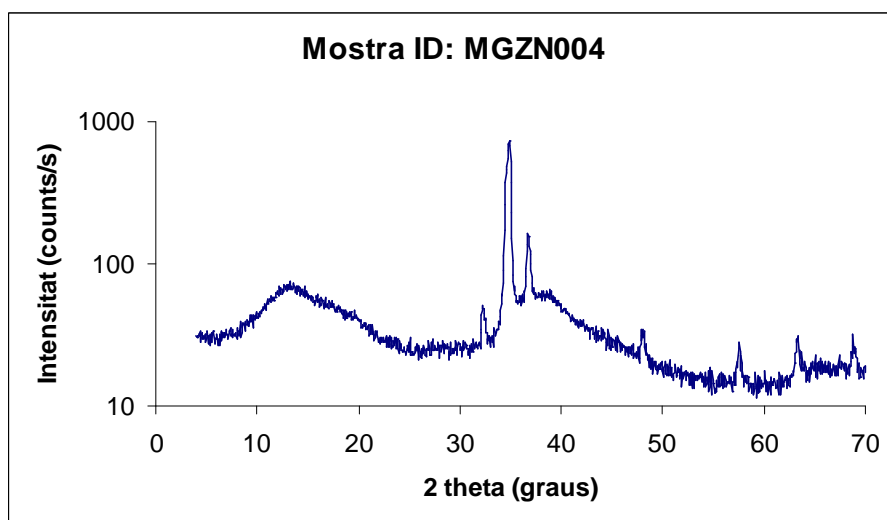


Fig. 3.6 Espectre XRD de la mostra MGZN004. L'eix vertical està en escala logarítmica, ja que tenia un pic amb un valor molt gran que propiciaria que no es veies correctament la resta de l'espectre.

Es pot observar que és una mostra cristal·lina ja que presenta diferents pics. Els més significatius segurament són els que es troben entre els 30 i els 40°, almenys perquè presenten una major intensitat. Aquests pics corresponen bàsicament a Magnesi i a òxid de Zinc. L'aparició d'òxid de Zinc també pot estar causada per l'oxidació de la mostra durant el temps que ha estat emmagatzemada o durant el transport fins al laboratori.

Una altra raó per explicar la presència d'aquests plans cristal·lins és la velocitat de refredament, ja que la velocitat de la roda era d'aproximadament $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Aquesta velocitat no va ser suficientment elevada i va donar temps a cristal·litzar.

3.4.2. Sistemes Mg-Al-Fe

De sistemes Mg-Al-Fe existeixen dues mostres, però només de la segona s'ha pogut obtenir un espectre de difracció de raigs X.

3.4.2.1. Mostra ID: MGALFE002

És una altra mostra ternària de Magnesi, Alumini i Ferro. Els seus percentatges atòmics són: 66,5%, 28,5% i 5%, respectivament.

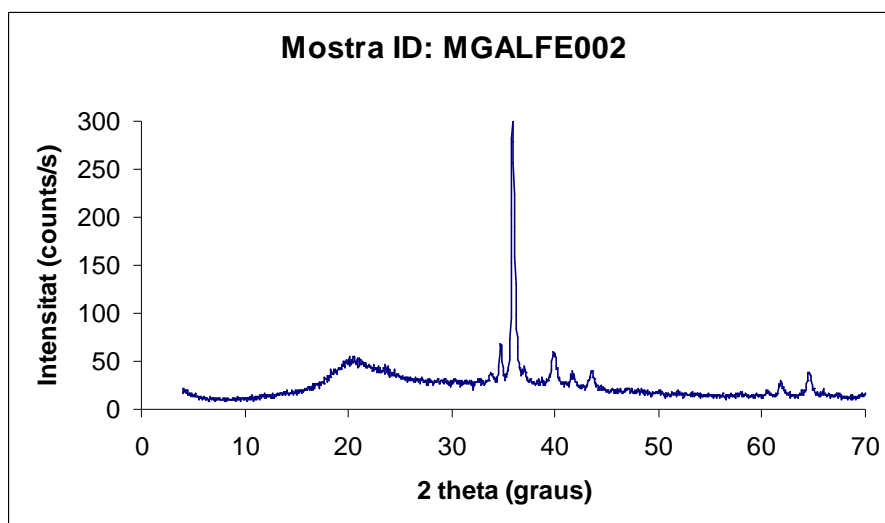


Fig. 3.7 Espectre de XRD de la mostra MGALFE002.

Tal i com es pot observar en l'espectre de difracció de raigs X, la mostra no és amorfa completament, ja que presenta diferents plans cristal·lins. Però es una mostra molt interessant, ja que també inclou una primera banda (al voltant dels 20°) que sembla amorfa, encara que si s'amplia el diagrama es poden veure petits pics. No representen cap pic cristal·lí, ja que un pic cristal·lí té una amplada major. Per tant, es podria dir que són pics causats pel soroll.

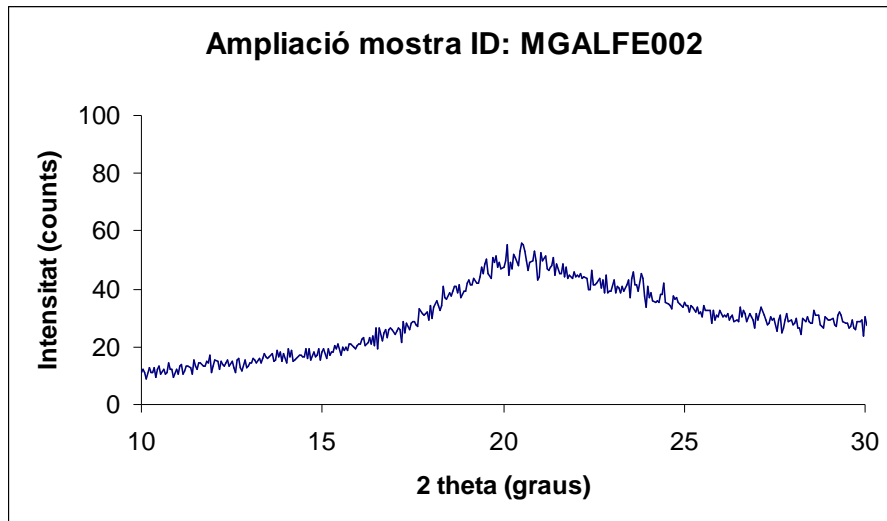


Fig. 3.8 Augment de l'espectre de XRD de la mostra MGALFE002. S'observen petits pics cristal·lins en un gran pic amorf.

La resta d'espectre està format per plans cristal·lins de Magnesi, Ferro, òxid de ferro i d'òxid d'alumini. Els òxids apareixen a causa de possibles oxidacions durant l'emmagatzematge i el transport.

3.4.3. Sistemes Mg-Cu

3.4.3.1. Mostra ID: MGCU001

La mostra MGCU001 està composta per un 85% de Magnesi i un 15% de Coure. L'espectre de difracció de raigs X és:

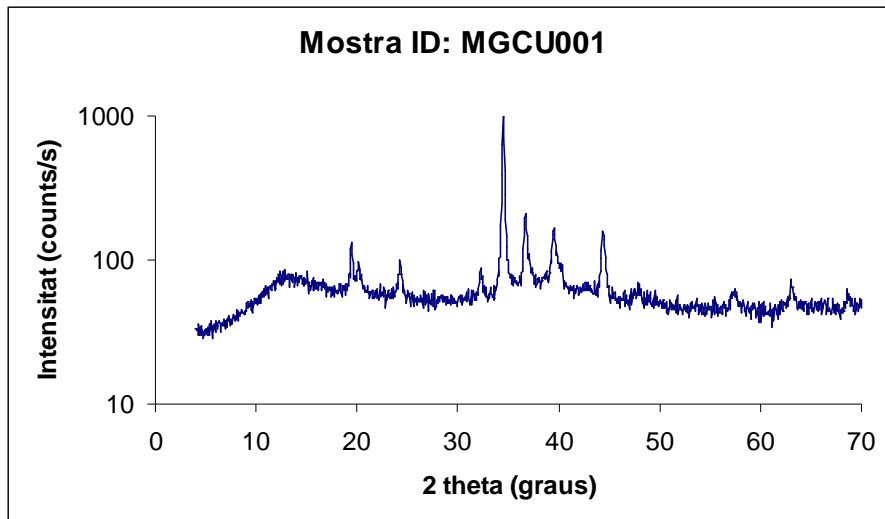


Fig. 3.9 Espectre XRD de la mostra MGPU001. L'eix vertical està en escala logarítmica, ja que un pic presenta un valor molt elevat d'intensitat que faria que la resta de l'espectre no es veiés adequadament.

En aquest espectre hi ha poca component amorfa i apareixen uns quants pics que representen el Magnesi (pic dels 35°) i aliatges lleugers de Magnesi i Coure. L'aparició dels pics cristal·lins es deu a la baixa velocitat de refredament que no va evitar la cristal·lització.

3.4.3.2. Mostra ID: MGPU002

Aquesta segona composició formada per Magnesi i Coure és molt semblant al cas anterior, ja que apareixen pics d'aliatges d'aquests dos elements.

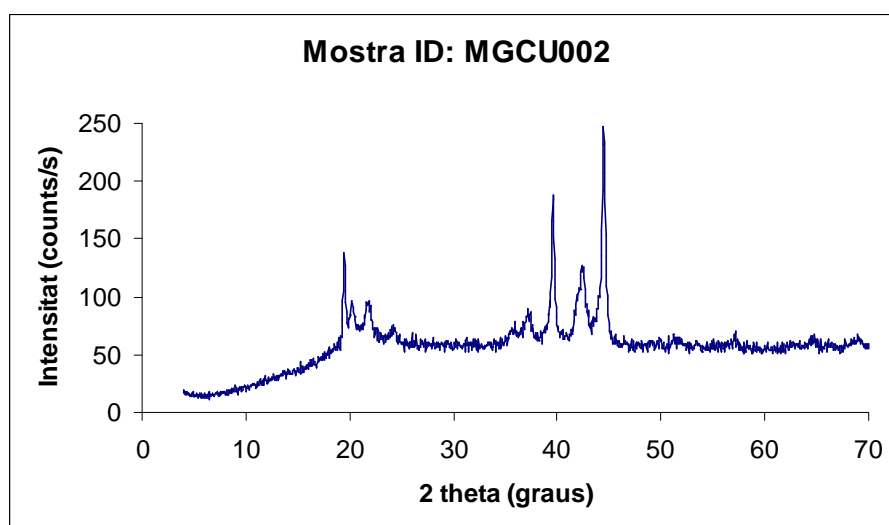


Fig. 3.10 Espectre XRD de la mostra MGCU002.

Hi ha component amorfa entre 25 i 35 graus i a partir dels 45 graus. Una diferència important amb la mostra MGCU001 és que no apareix el pic corresponent al Magnesi, per tant vol dir que es va refredar prou ràpid per evitar la seva cristal·lització. Però apareixen pics d'aliatges entre els dos materials, segurament a causa de la baixa velocitat de refredament.

3.4.3.3. Mostra ID: MGCU003

La composició d'aquesta mostra és la mateixa que la de la mostra MGCU001. El paràmetre que es va variar en aquest cas va ser la velocitat de la roda, ja que és va augmentar fins a $40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

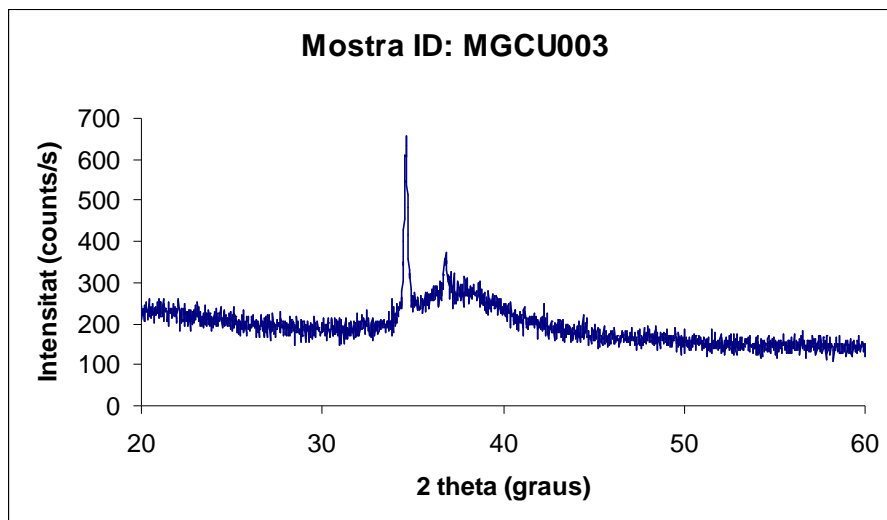


Fig. 3.11 Espectre XRD de la mostra MGCU003.

S'observa que aquesta mostra no és totalment amorfa a causa de dos pics cristal·lins. El pic dels 35° representa el Magnesi i un pic més petit cap als 37° que és un aliatge intermetàl·lic.

L'augment de la velocitat de la roda, ha evitat en major grau la cristal·lització en comparació amb la primera mostra. Si s'hagués augmentat més es podria haver aconseguit una mostra totalment amorfa.

3.4.4. Sistemes Mg-Zn-Cu

De les dues mostres que s'han creat d'aquest tipus de sistema, només de la primera s'ha obtingut un espectre de difracció de raigs X, ja que la velocitat de la roda al crear la segona mostra va ser tant baixa que segur que la mostra va cristal·litzar.

3.4.4.1. Mostra ID: MGZNCU001

Aquesta mostra està composta per 63% de Magnesi, 27% de Zinc i un 10% de Coure.

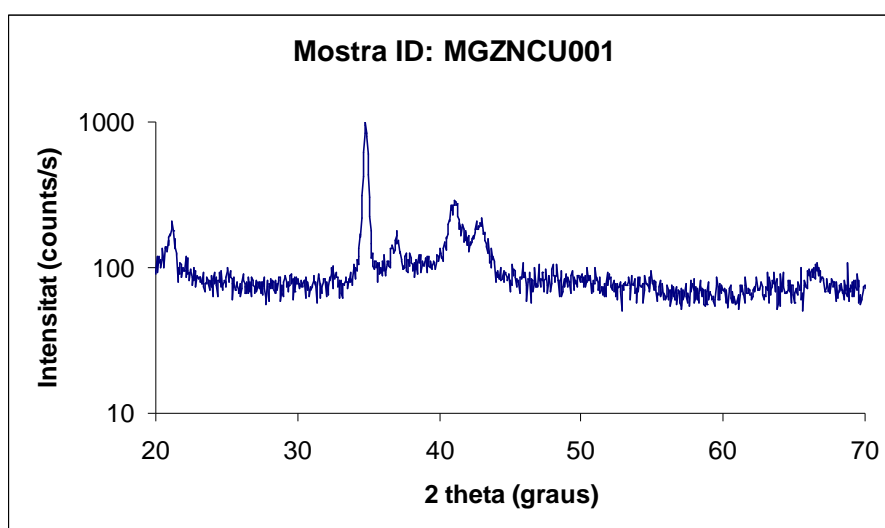


Fig. 3.12 Espectre XRD de la mostra MGZNCU001. L'eix vertical està en escala logarítmica per poder visualitzar correctament la resta de l'espectre a causa del gran pic als 35°.

L'espectre és parcialment amorf, fet que és sorprenent ja que la velocitat de la roda era de $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. En aquest cas es va apropar el gresol a la roda i es va reduir la distància fins a mig mil·límetre.

Apareixen pics causats per aliatges intermetàl·lics i pel Magnesi.

3.4.4.2. Mostra ID: MGZNCU001

Aquesta mostra està composta per un 56% de Magnesi, un 24% de Zinc i un 20% de Coure. Per tal de demostrar que ha cristal·litzat només cal observar aquestes dues imatges obtingudes en la microscòpia electrònica:

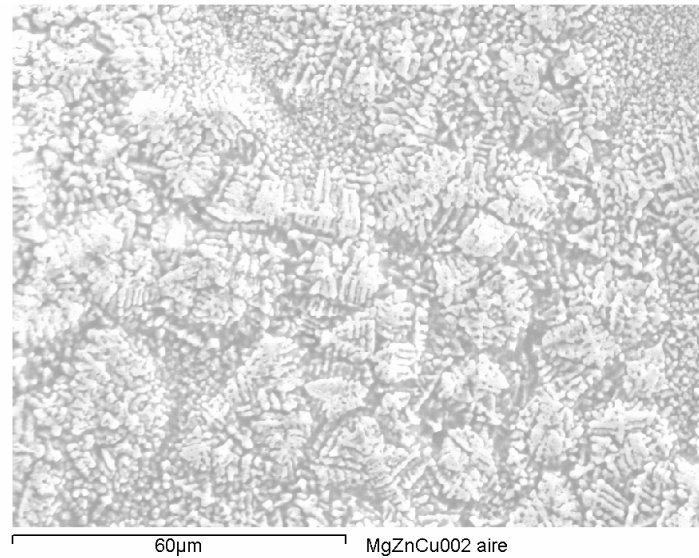


Fig. 3.13. Imatge de la superfície de la mostra de MGZNCU002 pel costat de la cinta que no ha tocat la roda. Es pot observar petits cristalls.

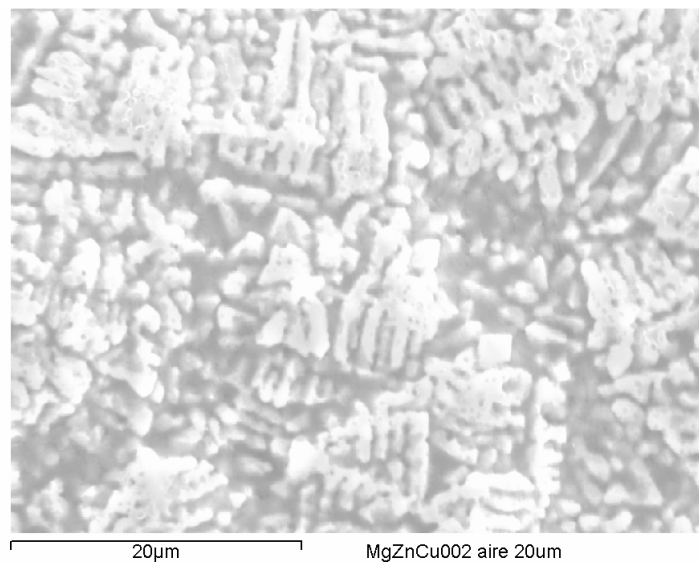


Fig. 3.14. Ampliació de la imatge anterior on encara s'aprecien millor les formacions cristal·lines.

3.5. Resultats de la difracció de raigs X en el sincrotró

El sincrotró és un accelerador de partícules. Un feix d'electrons s'injecta en el sincrotró on s'aconsegueix accelerar-los fins a velocitats properes a la de la llum. Un cop accelerats s'introdueixen en un anell d'emmagatzematge on els

electrons van girant. Aquests electrons emeten llums d'alta intensitat, amb longitud d'ona que varien des de l'espectre visible fins als raigs X.

Els raigs X tenen una gran energia i ens permeten realitzar una difracció de les mostres de les cintes. Els resultats s'expressen en el mateix format que en l'apartat anterior.

S'han analitzat les dues mostres que poden ser totalment amorfes, les mostres MGZN001 i MGZN002. Els resultats són els següents:

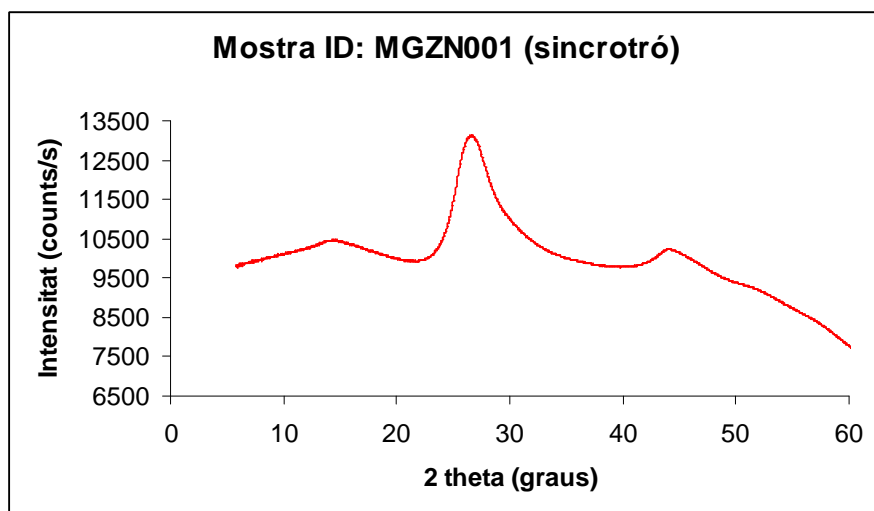


Fig. 3.15 Espectre XRD fet al sincrotró de la mostra MGZN001.

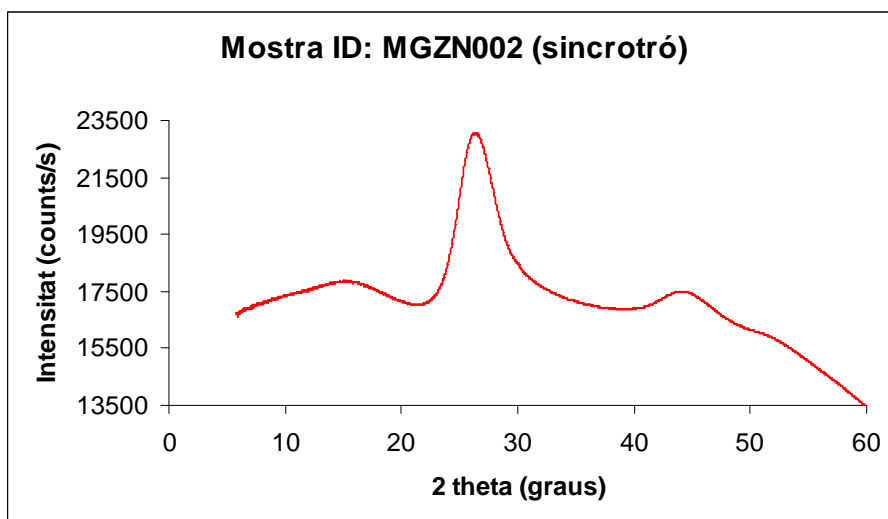


Fig. 3.16 Espectre XRD fet al sincrotró de la mostra MGZN002.

En les figures anteriors es pot observar que la intensitat és major, ja que l'energia dels raigs X és superior a la de les anàlisis anteriors.

Es confirma que la mostra MGZN001 és totalment amorfa, tal i com es va demostrar en el punt anterior. La mostra MGZN002 també ho és. Això vol dir que l'espectre que surt a l'apartat anterior presenta un error, ja que realment no existeix cap pic cristal·lí.

El resultat de la mesura del sincrotró es presenta segons el format de la **Fig. 3.17**, llavors cal realitzar la integració per obtenir els espectres de difracció de raigs X.

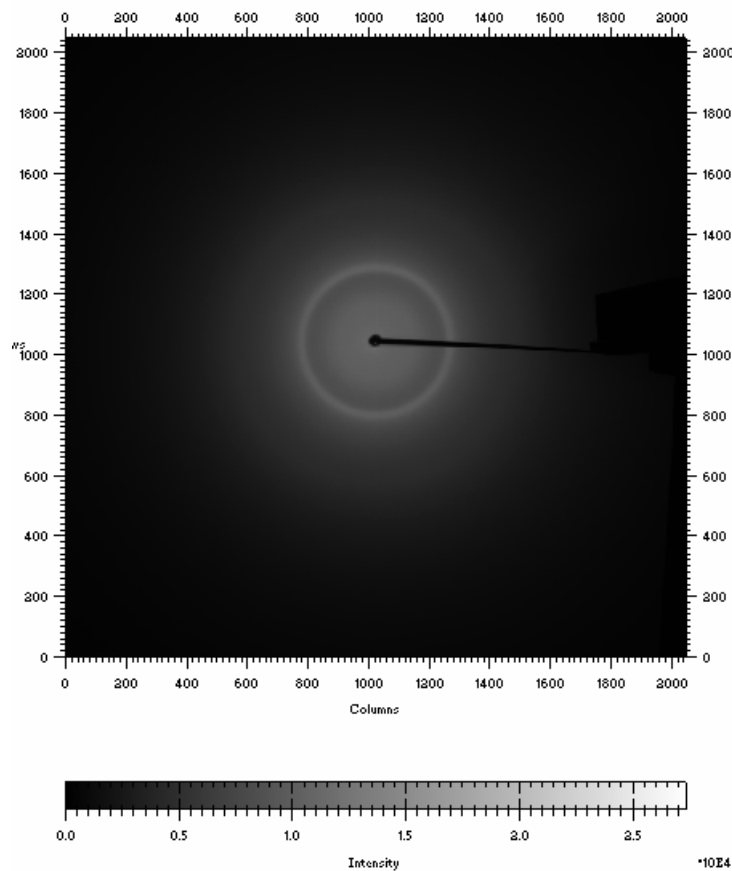


Fig. 3.17 Resultat de la mesura de la difracció de la mostres MGZN001 en el sincrotró. Les mesures es realitzaren a la línia BM16 de ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble.

CAPÍTOL 4. CONCLUSIONS

El principal objectiu d'aquest treball ha estat crear vidres metàl·lics a partir d'aliatges lleugers basats en el Magnesi i l'Alumini. El treball inclou tots els passos de la posta en marxa de l'equip, la producció d'aliatges amorfs i l'anàlisi de les mostres obtingudes.

Pel que fa a la posta en marxa, es pot dir que la instal·lació i configuració de les diferents parts de l'equip de solidificació ràpida va aportar experiència sobre el funcionament del mateix, fet que va permetre cometre els mínims errors possibles durant el seu posterior ús.

Durant aquesta fase del projecte van sorgir dos grans problemes. El primer va ser conèixer la velocitat real de la superfície de la roda freda, ja que el potenciòmetre que la controla presenta una escala d'unitats desconegudes. La solució que es va trobar va ser mesurar la velocitat de rotació de la roda per mitjà d'un tacòmetre digital i calcular una taula i una expressió matemàtica per saber quina velocitat lineal corresponia a cada número del potenciòmetre. El segon problema estava relacionat amb el circuit de refrigeració, ja que l'equip tenia fuites d'aigua a l'interior del control del forn d'inducció, per això va ser necessari desmuntar-lo i canviar tots els tubs, els quals tenien petits orificis a causa del pas del temps.

A continuació es va procedir a la preparació de les mostres. En aquest punt van ser claus tant l'obtenció de la composició atòmica de les mostres com la determinació del valor òptim dels paràmetres principals de funcionament del *melt-spinner*. Exemples d'aquests paràmetres poden ser la velocitat de la roda i la distància entre la roda i el gresol. Algunes possibles millores que permetrien acabar de perfilar el procés de producció podrien ser el disseny d'algun dispositiu per tal de netejar l'interior del tub i el control exacte de la temperatura mitjançant un piròmetre. Aquest aparell calcula la temperatura gràcies a les pròpies radiacions dels materials a l'escalfar-se.

Posteriorment es van analitzar les mostres obtingudes per microscòpia electrònica i difracció de raigs X. Tal com indiquen els resultats de la difracció de raigs X, només una de les mostres és totalment amorfa, ja que no presenta cap pic cristal·lí; mentre que n'hi ha d'altres que ho són parcialment, en presentar alguns dels possibles pics que tindria una mostra cristal·lina combinats amb l'espectre corresponent a un material amorf.

També es va observar que la composició atòmica és clau en el procés: si es mantenen tots els paràmetres del *melt-spinner* constants però es variava mínimament la composició atòmica, ja no s'obtenia una mostra totalment amorfa sinó parcialment cristal·lina.

La presència de fases cristal·lines en les mostres es podria deure a diferents factors, tot i que no se'n pot assegurar la raó. La més probable és que la velocitat de refredament no va ser suficientment elevada com per evitar la

cristal·lització. Com es pot veure en l'apartat dels resultats experimentals, es van crear mostres on la velocitat de gir de la roda variava entre 20 i 40 m·s⁻¹. Si s'observen els diagrames de difracció de raigs X de les diferents mostres, es pot concloure que aquelles mostres es van crear amb una velocitat de 20 m·s⁻¹ presenten un major nombre de pics cristal·lins que no aquelles altres mostres on la velocitat era de 40 m·s⁻¹.

En altres casos cal destacar la presència d'òxid de Ferro, òxid d'alumini o òxid de Zinc. Aquest fet pot estar causat per l'oxidació de la mostra durant el temps que va estar emmagatzemada o durant el transport fins al laboratori. Una manera d'evitar aquest problema podria ser polir-ne la superfície just abans de la difracció i de l'anàlisi per SEM.

Per concloure es pot dir que tot i que els resultats no han estat totalment satisfactoris, aquests experiments han permès la posta en marxa i l'optimització dels paràmetres de funcionament de l'equip. Aquests resultats deixen la porta oberta a noves investigacions, podent d'aquesta manera assolir l'objectiu en un futur no molt llunyà.

BIBLIOGRAFIA

- Articles:

- [1] Greer, A. L., "Metallic Glasses", *Frontiers in Materials Science: Articles*, vol.267, 1947-1953 (1995).
- [2] Wang, W.H., Dong, C. and Shek, C.H., "Bulk metallic glasses", *Materials Science and Engineering*, vol.44, 45-89 (2004)

- Llibres:

- [3] Askeland, D. R., "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Cap. 3 en *Estructura Cristalina*, pp. 69-72, Paraninfo, Madrid (2001).
- [4] González, R., Pareja, R., Ballesteros, C., "Microscopía electrónica", Cap. 3 en *Microscopio electrónico de barrido*, pp. 71-87, EUDOMA, Madrid (1991).

- Pàgines web:

Chumbley, S., *Scanning Electron Microscopy* [en línia]. Disponible en web: <<http://mse.iastate.edu/microcopy>> (Consultat: 25/02/2007).

The MEMS and Nanotechnology Exchange, *About MEMS and Nanotechnology* [en línia]. Disponible en web: <<http://www.mems-exchange.org/MEMS/>> (Consultat: 30/03/2007).